ZUR DIELS-ALDER-REAKTIVITÄT POLYCYCLISCHER AROMATISCHER KOHLENWASSERSTOFFE UND IHRER KORRELATION MIT THEORETISCHEN UND SPEKTROSKOPISCHEN GRÖSSEN

Dietmar Biermann

1981

DISSERTATIONS - UND FOTODRUCK FRANK GmbH
8000 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2809090

ZUR DIELS-ALDER-REAKTIVITÄT POLYCYCLISCHER AROMATISCHER KOHLENWASSERSTOFFE UND IHRER KORRELATION MIT THEORETISCHEN UND SPEKTROSKOPISCHEN GRÖSSEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Dietmar Biermann
aus Oberhausen

1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Dr.habil.W.Schmidt
2. Berichterstatter: Prof.Dr.R.Gompper
Tag der mündlichen Prüfung: 1.6.1981

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von

Herrn Dr.habil.W.Schmidt

im Institut für organische Chemie der Universität München in der Zeit von Mai 1978 bis September 1980 durchgeführt.

Meinem Lehrer danke ich für die Themenstellung und für die mir erwiesene Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Ohne die Substanzsammlung Professor E.Clars wäre die vorliegende Arbeit in diesem Umfang nicht möglich gewesen; an dieser Stelle möchte ich ihm für die überlassenen Verbindungen herzlich danken.

Als Forschungspraktikanten arbeiteten die Damen und Herren H.Friedenreich, K.Engelhardt, I.Meinel, A.Schnatterer, H.Geywitz, W.Hendel, A.Düker und J.Moll mit viel Fleiß und Geschick am experimentellen und kinetischen Programm mit. Ihnen sei ebenso gedankt wie auch den Damen und Herren des physikalischen, mikroanalytischen und massenspektroskopischen Labors, insbesondere Herrn H.Huber.

Für die stete Diskussionsbereitschaft möchte ich meinen Kolleginnen und Kollegen danken. Frl. S.Obenland stellte mir in dankenswerter Weise wichtige Ausgangsverbindungen zur Verfügung, Herr P.Eilfeld berechnete für mich die Dien-Charakterordnungen nach Polansky und beriet mich zuverlässig in Fragen der Datenverarbeitung.

INHALTSVERZEICHNIS

1.	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2.	DIE ENDOGENE DIELS-ALDER-REAKTIVITÄT VON POLYCYCLISCHEN AROMATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN	6
2.1	Acene	6
2.1.1	Experimentelle Ergebnisse. Regioselektivität	6
2.1.2	Qualitative Regeln	8
2.1.3	Clarsches Sextett-Konzept	13
2.1.4	Brownsches Para-Lokalisierungs-Konzept	14
2.1.5	Methode der freien Valenzen	18
2.1.6	Fukuis Grenzorbitaltheorie	19
2.1.7	Berücksichtigung aller Orbitalwechselwirkungen nach Störungstheorie 2.Ordnung	21
2.1.8	Herndonsche "Structure-Count"-Methode	24
2.1.9	Dewarsche 1,4-Bislokalisierungs-Methode	25
2.1.10	Resonanzenergie-Methode nach Hess und Schaad	26
2.1.11	Diencharakter nach Polansky	29
2.1.12	Empirische Korrelation mit Photoelektronen-Daten	31
2.1.13	Empirische Korrelation mit UV-spektroskopischen Daten	37
2.1.14	Empirische Korrelation mit Triplett-Halblebensdauern	39
2.1.15	Vergleich mit den Ergebnissen der Singulett-Sauerstoff-Addition an Acene	40
2.1.16	Extrapolationen auf der Grundlage theoretischer Korrelationen	42
2.2	Phene und Starphene	45
2.2.1	Experimentelle Ergebnisse. Regioselektivität	45
2.2.2	Konsekutive Reaktionen. Kinetik der Addition von Maleinsäureanhydrid an 6.7-Benzopentaphen und Naphtho-(2'.3',6.7)-pentaphen	50
2.2.3	Strukturaufklärung mithilfe kinetischer Messungen	57
2.2.4	Qualitative Gesetzmäßigkeiten. Ableitung geschlossener Formeln für den Structure-Count	62

2.2.5	Theoretische Korrelationen	68
2.2.6	Empirische Korrelationen	72
2.3	Perylene und Coronene	76
2.3.1	Versuch der Synthese von Tetraceno-(1'.4',1.12)-perylen	76
2.3.2	Synthese von Tetraceno-(2'.3',1.2)-coronen	77
2.3.3	Experimentelle Ergebnisse. Regioselektivität	80
2.3.4	Vergleich mit den Acenen. Syn-Anti-Isomerie	80
2.4	Pyrene	83
2.4.1	Experimentelle Ergebnisse. Regioselektivität	83
2.4.2	Qualitative Trends. Ableitung geschlossener Formeln für den Structure-Count. Isokanonische Serien. Syn-Anti-Isomerie	83
2.5	Fluoranthene	98
2.5.1	Experimentelle Ergebnisse. Regioselektivität	98
2.5.2	Vergleich mit den Acenen	98
2.6	Substituierte Acene	101
2.6.1	In β-Stellung phenylsubstituierte Acene	101
2.6.2	1,4-Addition bei sterisch stark gehinderten phenylsubstituierten Acenen	104
2.6.3	Methylsubstituierte Anthracene	105
2.7	Theoretische Korrelationen unter Berücksichtigung aller kinetischen Meßwerte	107
3.	DIE EXOGENE DIELS-ALDER-REAKTIVITÄT VON POLYCYCLISCHEN AROMATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN	112
3.1	Perylene	112
3.1.1	Das System Maleinsäureanhydrid - Perylen in kinetischer Hinsicht	112
3.1.2	Addition von Maleinsäureanhydrid an Perylen unter Luftzutritt	113
3.1.3	Addition von Maleinsäureanhydrid an Perylen unter Luftausschluß	113

3.1.4	Synthese von 2.3-Benzoperylen	114
3.1.5	Experimentelle Ergebnisse. Regiochemie	115
3.1.6	Qualitative Gesetzmäßigkeiten	115
3.2	Exogen reaktive Bisanthene, Rylene, Pyrene und Peropyrene	119
3.2.1	Experimentelle Ergebnisse. Regiochemie	119
3.2.2	Qualitative Gesetzmäßigkeiten	121
3.3	Zethrene	122
3.3.1	Experimentelle Ergebnisse. Regiochemie	122
3.3.2	Qualitative Gesetzmäßigkeiten	124
3.4	Theoretische Korrelationen	126
3.5	Die exogene Diels-Alder-Addition in der organischen Synthese	128
3.6	Aktivierungsparameter endogen und exogen reaktiver aromatischer Kohlenwasserstoffe	130
4.	EXPERIMENTELLER TEIL	133
4.1	Durchführung der kinetischen Messungen	133
4.1.1	Herkunft der Verbindungen	133
4.1.2	Allgemeines. Wahl der experimentellen Parameter	136
4.1.3	Vorbereitung der Messungen. Ermittlung günstiger Konzentrationen der Reaktionspartner	137
4.1.4	Bestimmung des Reaktionsvolumens	142
4.1.5	Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten 2.Ordnung	143
4.2	Auswertung und Ergebnisse der kinetischen Messungen	145
4.2.1	Acene	145
4.2.2	Phene und Starphene	146
4.2.3	Perylene und Coronene	146
4.2.4	Pyrene	146

2.2.5	Theoretische Korrelationen	68
2.2.6	Empirische Korrelationen	72
2.3	Perylene und Coronene	76
2.3.1	Versuch der Synthese von Tetraceno-(1'.4',1.12)-perylen	76
2.3.2	Synthese von Tetraceno-(2'.3',1.2)-coronen	77
2.3.3	Experimentelle Ergebnisse. Regioselektivität	80
2.3.4	Vergleich mit den Acenen. Syn-Anti-Isomerie	80
2.4	Pyrene	83
2.4.1	Experimentelle Ergebnisse. Regioselektivität	83
2.4.2	Qualitative Trends. Ableitung geschlossener Formeln für den Structure-Count. Isokanonische Serien. Syn-Anti-Isomerie	83
2.5	Fluoranthene	98
2.5.1	Experimentelle Ergebnisse. Regioselektivität	98
2.5.2	Vergleich mit den Acenen	98
2.6	Substituierte Acene	101
2.6.1	In β-Stellung phenylsubstituierte Acene	101
2.6.2	1,4-Addition bei sterisch stark gehinderten phenylsubstituierten Acenen	104
2.6.3	Methylsubstituierte Anthracene	105
2.7	Theoretische Korrelationen unter Berücksichtigung aller kinetischen Meßwerte	107
3.	DIE EXOGENE DIELS-ALDER-REAKTIVITÄT VON POLYCYCLISCHEN AROMATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN	112
3.1	Perylene	112
3.1.1	Das System Maleinsäureanhydrid - Perylen in kinetischer Hinsicht	112
3.1.2	Addition von Maleinsäureanhydrid an Perylen unter Luftzutritt	113
3.1.3	Addition von Maleinsäureanhydrid an Perylen unter Luftausschluß	113

3.1.4	Synthese von 2.3-Benzoperylen	114
3.1.5	Experimentelle Ergebnisse. Regiochemie	115
3.1.6	Qualitative Gesetzmäßigkeiten	115
3.2	Exogen reaktive Bisanthene, Rylene, Pyrene und Peropyrene	119
3.2.1	Experimentelle Ergebnisse. Regiochemie	119
3.2.2	Qualitative Gesetzmäßigkeiten	121
3.3	Zethrene	122
3.3.1	Experimentelle Ergebnisse. Regiochemie	122
3.3.2	Qualitative Gesetzmäßigkeiten	124
3.4	Theoretische Korrelationen	126
3.5	Die exogene Diels-Alder-Addition in der organischen Synthese	128
3.6	Aktivierungsparameter endogen und exogen reaktiver aromatischer Kohlenwasserstoffe	130
4.	EXPERIMENTELLER TEIL	133
4.1	Durchführung der kinetischen Messungen	133
4.1.1	Herkunft der Verbindungen	133
4.1.2	Allgemeines. Wahl der experimentellen Parameter	136
4.1.3	Vorbereitung der Messungen. Ermittlung günstiger Konzentrationen der Reaktionspartner	137
4.1.4	Bestimmung des Reaktionsvolumens	142
4.1.5	Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten 2.Ordnung	143
4.2	Auswertung und Ergebnisse der kinetischen Messungen	145
4.2.1	Acene	145
4.2.2	Phene und Starphene	146
4.2.3	Perylene und Coronene	146
4.2.4	Pyrene	146

4.2.5	Fluoranthene	147
4.2.6	Substituierte Acene	147
4.2.7	Exogen reaktive Perylene	147
4.2.8	Exogen reaktive Bisanthene, Rylene, Pyrene und Peropyrene	147
4.2.9	Zethrene	147
4.3	Bestimmung der Regiochemie	164
4.3.1	Endogen reaktive aromatische Kohlenwasserstoffe. Acene	164
4.3.2	Phene und Starphene	165
4.3.3	Perylene und Coronene	168
4.3.4	Pyrene	168
4.3.5	Fluoranthene	177
4.3.6	Substituierte Acene	177
4.3.7	Exogen reaktive aromatische Kohlenwasserstoffe	178
4.4	Spezialfälle	180
4.4.1	Versuchte Addition von Maleinsäureanhydrid an Naphthalin und dessen Benzologe	180
4.4.2	1.2,3.4,5.6-Tribenzanthracen	180
4.4.3	Kinetik der Addition von Maleinsäureanhydrid an 6.7-Benzopentaphen und Naphtho-(2'.3',6.7)-pentaphen	181
4.4.4	Anthraceno-(2'.1',8.9)-tetraphen	181
4.4.5	Tetrapheno-(4'.3',3.4)-tetraphen	181
4.4.6	1.2,3.4,11.12,13.14-Tetrabenzoheptaphen	182
4.4.7	Naphtho-(2'.3',1.2)-perylen	184
4.4.8	1.12-Benzo-naphtho-(2'.3',2.3)-perylen	185
4.4.9	Dinaphtho-(2'.3',1.2);(2".3",6.7)-pyren	186
4.4.10	3.4,9.10-Dibenzo-naphtho-(2'.3',1.2)-pyren	187
4.4.11	4.5,8.9-Dibenzo-naphtho-(2'.3',1.2)-pyren	188
4.4.12	1.12,4.5,8.9-Tribenzoperylen	189
4.4.13	1.12-o-Phenylen-4.5,8.9-dibenzoperylen	190
4.5	Bestimmung der Aktivierungsparameter für einige ausgewählte endogen und exogen reaktive aromatische Kohlenwasserstoffe	191

4.6	Synthetische Arbeiten	197
4.6.1	Tetraceno-(2'.3',1.2)-coronen	197
4.6.2	2.3-Benzoperylen	201
4.6.3	Umsetzung von Perylen mit Maleinsäureanhydrid unter Luftzutritt - 1.12-Dihydro-1.12-Benzoperylen-dicarbonsäureanhydrid und 1.12-Benzoperylen-dicarbonsäureanhydrid	204
4.6.4	Umsetzung von Perylen mit Maleinsäureanhydrid unter Luftausschluß - 1.12-Dihydro-1.12-Benzoperylen-dicarbonsäureanhydrid	206
4.6.5	Versuchte Addition von Bisdialin an 1.4-Anthrachinon	206

ZUSAMMENFASSUNG 208

LITERATURVERZEICHNIS 210

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

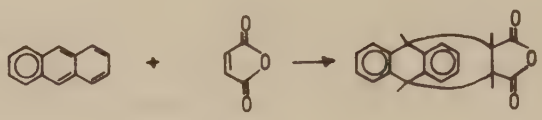
Das Auffinden von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen ist eine wichtige Aufgabe und oft das Hauptmotiv des organischen Chemikers. In der vorliegenden Arbeit wird versucht, anhand des erarbeiteten kinetischen Datenmaterials Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen in der Verbindungsklasse der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe aufzufinden.

Die genannte Verbindungsklasse verfügt in dieser Hinsicht über einzigartige Eigenschaften, die sie für solche Untersuchungen geradezu prädestiniert:

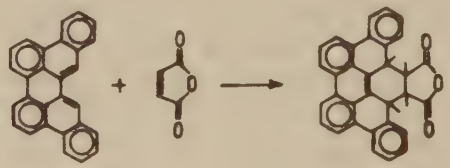
- Aromatische Kohlenwasserstoffe stellen bei ausgezeichneter Variationsbreite hinsichtlich Molekülgröße und Topologie eine hinreichend homogene Substanzklasse dar.
- Es handelt sich um unsubstituierte Carbocyclen; es bestehen also weder Substituenten- noch Heteroatom-Effekte.
- Wegen der Alternanz des π-Elektronensystems ist die Ladungsverteilung praktisch uniform, so daß auch Ladungseffekte entfallen.
- Infolge des starren Molekülgerüsts wird die Änderung der chemischen Reaktivität nicht durch sterische Effekte - etwa sterischer Hinderung - mitverursacht, sondern ist Funktion der elektronischen Struktur und damit der Topologie der untersuchten Verbindungen.
- Es können an diesen Systemen leicht und mit guter Genauigkeit SCF-Berechnungen durchgeführt werden, wobei bereits das einfache Hückel-Bild genaue Ergebnisse liefert.
- Schließlich lassen sich die Verbindungen spektroskopisch eingehend charakterisieren. Neben den schon lange bekannten UV-Spektren[1] stehen neuerdings auch Photoelektronen-Spektren[2] zur Verfügung.

Stellvertretend für eine Fülle von möglichen Reaktionen stellt die Diels-Alder-Addition von Maleinsäureanhydrid (MSA) an polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe eine kinetisch gut zu messende Reaktion dar.

Ein Beispiel für die endogene Diels-Alder-Addition stellt der Angriff von MSA an Anthracen dar,



während der Angriff an Kohlenwasserstoffe des Perylen-Typs - etwa an 2.3,10.11-Dibenzoperylen -



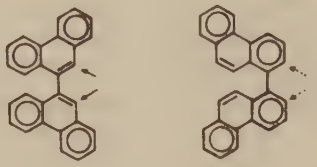
als exogene Diels-Alder-Addition bezeichnet wird.

Obwohl schon vor einem halben Jahrhundert von Clar[3] und kurz darauf von Diels und Alder[4] entdeckt, wurde bis jetzt keine systematische Studie dieser bedeutenden (4+2)-Cycloaddition unternommen. Das Ziel dieser Arbeit ist es daher nicht, Individualfälle detailliert zu besprechen oder gar an der alten Debatte über den Mechanismus der Diels-Alder-Addition teilzunehmen. Es wird vielmehr angestrebt, die enorme Bandbreite polycyclischer Reaktivität meßtechnisch zu erfassen, daraus qualitative Gesetzmäßigkeiten abzuleiten und die landläufigen theoretischen Modelle daraufhin zu prüfen, inwieweit sie die beobachteten Reaktivitäten - charakterisiert durch die Geschwindigkeitskonstanten 2.Ordnung - und Regioselektivitäten reproduzieren. Ebenso soll nach Beziehungen zwischen den UV- und PE-spektroskopischen Daten und den Geschwindigkeitskonstanten gesucht werden.

Darüber hinaus besteht rein praktisches Interesse am Auffinden von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in der Verbindungsklasse polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe:

- Die gemessene Geschwindigkeitskonstante 2.Ordnung liefert ein wichtiges Indiz bei der Strukturaufklärung aromatischer Kohlenwasserstoffe. Diese Zusatzinformation ist oft von großem Nutzen, da viele synthetische Schritte (Lewissäure-katalysierte Cyclodehydrierung, Photocyclodehydrierung, Elbs-Pyrolyse) von unerwarteten Skelettumlagerungen und Aryl-Wanderungen begleitet werden. Ist die vorgeschlagene Struktur nicht vertretbar mit den kinetischen Ergebnissen, so ist z.B. auf das Vorliegen eines Isomeren zu schließen.
- Für einige Anwendungsgebiete (Photoleitfähigkeits-, Leitfähigkeits-[5], Lumineszenz-[6] und ODMR-Studien[7]) sind hochreine aromatische Kohlenwasserstoffe notwendig. Die kinetische Methodik liefert ein weiteres Kriterium für die Reinheit der untersuchten Substanz. Selbst Spurenverunreinigungen oder Isomere können unter günstigen Bedingungen erkannt und anhand der Geschwindigkeitskonstanten identifiziert werden.
- In der Literatur gibt es Hinweise[8] auf die Korrespondenz der Leichtigkeit der Photooxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Diels-Alder-Reaktivität. Da gewisse Vertreter als Leuchtstoffe, Szintillatoren und Laser-Farbstoffe dienen, ihre Verwendbarkeit jedoch durch Photooxidation eingeschränkt wird, gibt die Messung der Diels-Alder-Reaktivität Hilfestellung bei der Auswahl geeigneter aromatischer Kohlenwasserstoffe.
- Die exogene Diels-Alder-Addition von MSA an aromatische Kohlenwasserstoffe eignet sich im Sinne einer "benzogenen" Dien-Synthese[9] zum Aufbau höherer Vertreter. Zum Beispiel ergibt die Reaktion von Bisanthen mit MSA und Chloranil als Dehydrierungsmittel nach Decarboxylierung 1.14-Benzobisanthen und dann Ovalen.

Doch nicht jedes potentielle Dien reagiert mit MSA. So addiert 9,9'-Diphenanthryl glatt MSA,[10] das Isomere 3,3'-Diphenanthryl ist jedoch inert.



Ebensowenig gelingt es, MSA an eine wichtige Vorstufe zur Kekulen-Synthese zu addieren.[11]

Zuverlässige Voraussagen aufgrund von Struktur-Reaktivitäts-Korrelationen erleichtern daher die Synthese-Planung und vermeiden Irrwege.

Es ist offensichtlich, daß die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Struktur und Reaktivität nicht anhand von Systemen beantwortet werden kann, bei denen verschiedene Effekte einen nur schwer durchschaubaren Einfluß auf deren chemischen Verhalten haben. Diese Arbeit beschränkt sich daher auf polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, deren Eigenschaften maßgeblich durch die Topologie gesteuert wird.

STAND DER UNTERSUCHUNGEN VOR BEGINN DIESER ARBEIT

Clar[12] zeigte in einer Serie heute klassischer Veröffentlichungen, daß ausgehend von einem gegebenem aromatischen Kohlenwasserstoff lineare Anellierung zu einem Ansteigen der Diels-Alder-Reaktivität führt, anguläre Anellierung jedoch den umgekehrten Effekt hat. So beobachtete er qualitativ in der Reihe Anthracen -Tetracen - Pentacen eine starke Zunahme der Reaktionsbereitschaft gegenüber MSA und Benzochinon. Die Benzologen des Anthracens jedoch reagierten mit zunehmender angulärer Anellierung sukzessive langsamer. Tetrabenzanthracen zeigte bereits keine Additionsbereitschaft mehr.

Erst seit jüngerer Zeit liegen quantitative Messungen vor. Dewar[13] und Herndon[14] bestimmten die Geschwindigkeitskonstanten 2.Ordnung für folgende Kohlenwasserstoffe: Naphthalin, Anthracen, Tetraphen, die drei isomeren Dibenzanthracene, Tetracen, 1.2-Benzotetracen, 1.2,3.4-Dibenzotetracen, Pentacen und 1.2-Benzopentacen. Unglücklicherweise wurden die Messungen unter verschiedenen Bedingungen (Temperatur, Lösungsmittel) durchgeführt. Einige Experimente wurden sogar bei relativ hoher Temperatur unternommen, bei der bereits Retro-Diels-Alder-Reaktion einsetzt. Die Untersuchungen sind daher von begrenztem praktischen Wert. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse aufgeführt.

Tabelle 1. Bisherige kinetische Ergebnisse.[13,14]

Kohlenwasserstoff	Temp. (°C)	Lösungsmittel	$10^6 k_2$ (l/molsec)
Naphthalin	155.7	Dimethylsuccinat	103[a]
Anthracen	129.7	Diethylsuccinat	7550
Tetraphen	129.7	Diethylsuccinat	692
1.2,3.4-Dibenzanthracen	129.7	Diethylsuccinat	358
1.2,5.6-Dibenzanthracen	129.7	Diethylsuccinat	74.7
1.2,7.8-Dibenzanthracen	129.7	Diethylsuccinat	67.5
Tetracen	39.7	Diethylsuccinat	2080
1.2-Benzotetracen	70.0	o-Xylol	4980
1.2,3.4-Dibenzotetracen	120.1	o-Xylol	1750
Pentacen	0.0	o-Xylol	5860
1.2-Benzopentacen	0.0	o-Xylol	4310

[a] indirekte Bestimmung.

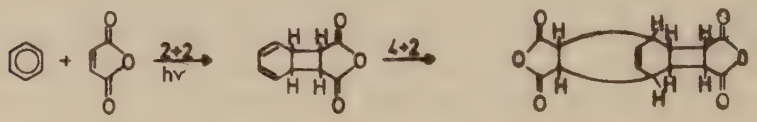
2. DIE ENDOGENE DIELS-ALDER-REAKTIVITÄT VON POLYCYCLISCHEN AROMATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN

2.1 Acene

2.1.1 Experimentelle Ergebnisse. Regioselektivität

Im Einklang mit früheren Untersuchungen reagieren Benzol und die Naphthalin-Benzologen unter den in dieser Arbeit gewählten Bedingungen (91.5°C; 1,2,4-Trichlorbenzol) nicht meßbar mit MSA.

MSA addiert sich jedoch bei Bestrahlung in einer (2+2)-Cycloaddition an eine Doppelbindung des Benzols; das verbleibende hochreaktive Addukt mit cis-fixierten butadienoiden Doppelbindungen stabilisiert sich durch Addition eines weiteren Moleküls MSA: [15]



Nur hochreaktive Dienophile, die entweder besonders elektronenarm - wie das Perfluorbutin - oder aber darüber hinaus noch sterisch anspruchslos - wie der Singulett-Sauerstoff - sind, addieren sich in einer Diels-Alder-Addition an Benzol. Analoges gilt für die Naphthalin-Benzologen.

Wie andere Autoren herausfanden, stellt Naphthalin in dieser Hinsicht einen Grenzfall dar - MSA-Addition ist unter bestimmten Bedingungen möglich. Kloetzel und Herzog [16] gelang es, bei einem 30-fachen Überschuß an MSA nach 24 Stunden Reaktion bei 100°C weniger als 1% des Addukts zu isolieren. Erhöhung der Temperatur würde zwar die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigen, hätte aber auch eine empfindliche Gleichgewichtsverschiebung auf die Edukt-Seite zur Folge. Japanische Autoren [17] erhitzten Naphthalin mit einem 2-fachen Überschuß an MSA bei 97 bis 100°C und isolierten in 5.2% Gesamtausbeute 57% des Endo- und 43% des Exo-Isomeren.

Wie Kloetzel und Herzog [16] nachwiesen, lassen sich die Ausbeuten erheblich erhöhen, wenn anstatt Naphthalin alkylsubstituierte, also elektronenreiche, Naphthaline eingesetzt werden.

Im Falle des 1,2,3,4-Tetramethylnaphthalins wurden unter oben genannten Bedingungen nach 48 Stunden Reaktion 88% des Addukts isoliert.

Jones, Mangold und Plieninger zeigten,[18] daß MSA mit Naphthalin in guter Ausbeute bei hohem Druck umgesetzt werden kann. Es entstehen die gleichen Reaktionsprodukte wie bei Normaldruck, jedoch etwas höherer Anteil am exo-Addukt. Die Autoren erhielten nach 17 Stunden bei 100°C und 9500 ATM in Ether 78% an Addukt.

Trotz erfolgreicher präparativer Addition von MSA an Naphthalin konnte die Addition kinetisch nicht vermessen werden (vgl. Abschnitt 4.4.1). Innerhalb der Meßgenauigkeit wurde spektralphotometrisch keine Abreaktion beobachtet. Abbildung 1 zeigt die gegen die konstante Endextinktion korrigierte und logarithmierte Extinktion in Abhängigkeit von der Zeit (Extinktionen sind auf 1cm Küvetten umgerechnet).

Auch die Addition von MSA an die Benzologen des Naphthalins konnte spektralphotometrisch nicht nachgewiesen werden.

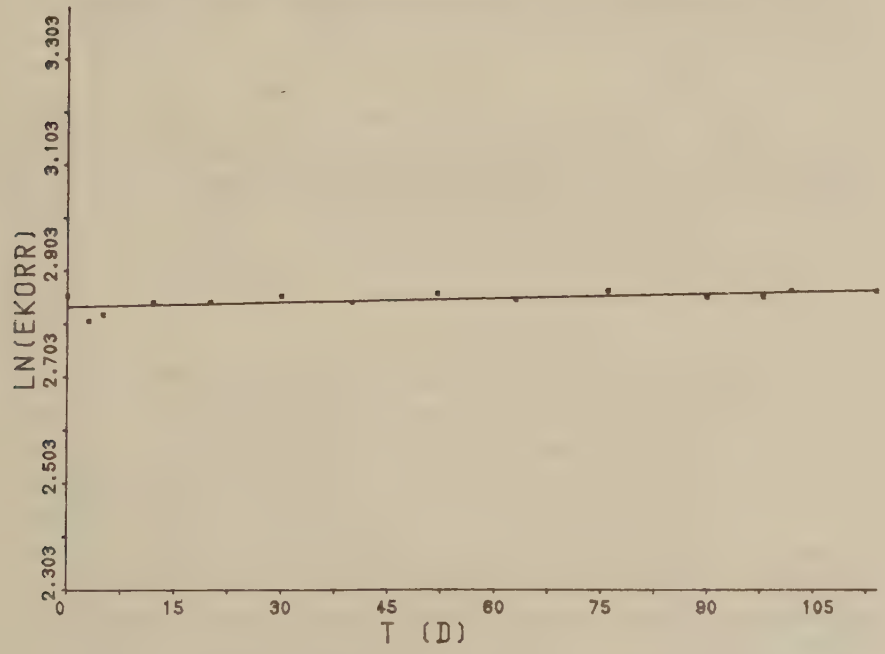


Abbildung 1. Versuchte kinetische Vermessung der Addition von MSA an Naphthalin (Spezifikationen: siehe Abschnitt 4.4.1).

Die übrigen Acene und ihre Benzologen reagierten glatt mit MSA, die Kinetiken der Addition konnten bequem mit der UV-Methode (91.5°C; 1,2,4-Trichlorbenzol) vermessen werden. Die Wahl der experimentellen Parameter wird im experimentellen Teil (Abschnitt 4.1.2) ausführlich begründet.

In Tabelle 2 sind die mit 10^6 multiplizierten k2-Werte für 21 Kohlenwasserstoffe aufgeführt. Für Reaktivitätsvergleiche ist es notwendig, die k2-Werte von Tetracen, 1.2,7.8- und 1.2, 9.10-Dibenzotetracen, Tetrabenzotetracen und Hexacen durch einen Faktor von zwei zu dividieren, da das angreifende Dienophil zwei äquivalente meso-Positionen vorfindet. Ebenso sind in der Tabelle die Energien der charakteristischen UV-Banden E_α, E_p und E_β[19] sowie die Ionisationspotentiale derjenigen Photoelektronenbanden, die mit den besetzten Orbitalen höchster Bahndrehimpulsquantenzahl korrelieren,[19] mit aufgeführt. Diese Ionisationspotentiale sind normalerweise die in einem Photoelektronenspektrum ersten beiden beobachtbaren. Ausnahmen finden sich in Pentacen, 1.2-Benzopentacen, Hexacen und 1.2-Benzohexacen; in diesen Fällen sind sie die ersten und dritten im Spektrum (siehe Lit.19 und Abschnitt 2.1.12). Aus Gründen der Einfachheit werden sie hier mit IP_1 und IP_2 benannt.

Mit der einzigen möglichen Ausnahme Tribenzotetracen reagierten alle untersuchten Kohlenwasserstoffe regioselektiv (siehe Abschnitt 4.3.1). Der Angriffsort des Maleinsäureanhydrids ist in den Strukturformeln der Tabelle 2 mit Punkten gekennzeichnet.

2.1.2 Qualitative Regeln

In Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen Clars[12] steigt die Geschwindigkeitskonstante bei linearer Anellierung sehr stark an, so daß zum Beispiel Hexacen bei 91.5°C 1450 mal schneller mit MSA reagiert als Anthracen. Das Inkrement zwischen aufeinanderfolgenden Acenen alterniert ein wenig, wird jedoch kontinuierlich kleiner (es ist größer beim Übergang von einem geraden zu einem ungeraden Acen; siehe 2.1.16). Infolgedessen scheint k2 gegen einen Grenzwert zu streben, genauso wie es für das erste Ionisationspotential und die längstwellige UV-Absorptionsbande beobachtet wird.

Tabelle 2. Kinetische Resultate und spektroskopische Daten (eV) der Acene[a]

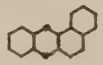
Kohlenwasserstoff		$10^6 k_2$ (1/molsec)	6+logk2	IP_1	IP_2	E_α	E_p	E_β
Benzol				9.24	9.24	4.73	5.96	6.64
Naphthalin				8.15	8.88	4.03	4.38	5.62
Phenanthren				7.86	8.15	3.63	4.23	4.93
Triphenylen				7.87	7.87	3.55	4.36	4.74
Chrysen				7.59	8.10	3.46	3.87	4.65
3.4-Benzophenanthren				7.61	8.03	3.38	3.84	4.48
1.2,7.8-Dibenzochrysen				7.20	7.82	3.15	3.43	4.18
Anthracen		2270	3.356	7.41	8.54	3.57	3.38	4.86
Tetraphen		136	2.134	7.41	8.04	3.26	3.53	4.36

Tabelle 2. Fortsetzung

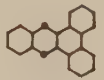
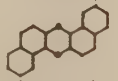
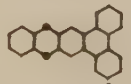
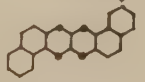
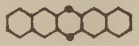
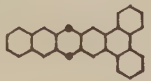
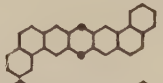
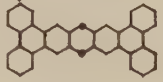
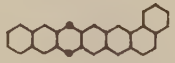
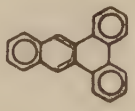
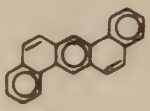
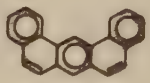
Kohlenwasserstoff		$10^6 k_2$ (l/molsec)	6+logk2	IP_1	IP_2	E_α	E_p	E_β
1.2,3.4-Dibenzanthracen		67.4	1.829	7.39	7.91	3.34	3.56	4.39
1.2,5.6-Dibenzanthracen		10.4	1.017	7.38	7.80	3.18	3.57	4.29
1.2,7.8-Dibenzanthracen		10.4	1.017	7.40	7.79	3.19	3.60	4.20
1.2,3.4,5.6-Tribenzanthracen		3.42	0.534	7.40	7.56	3.24	3.68	4.15
Tetrabenzanthracen		1.75	0.243	7.42	7.42	3.14	3.71	4.09
Tetracen		94200	4.974	6.97	8.41	3.32	2.71	4.52
1.2-Benzotetracen		17000	4.230	6.96	7.92		2.83	3.96
1.2,3.4-Dibenzotetracen		5910	3.772	6.97	7.83		2.92	3.94
1.2,7.8-Dibenzotetracen		1230	3.090	6.96	7.74		2.95	3.92
1.2,9.10-Dibenzotetracen		1200	3.079	6.97[b]	7.72[b]		2.95	3.88

Tabelle 2. Fortsetzung

Kohlenwasserstoff		$10^6 k_2$ (1/molsec)	6+logk2	IP_1	IP_2	E_α	E_p	E_β
1.2,3.4,7.8-Tribenzotetracen		575	2.760	6.99	7.63		3.03	3.85
Tetrabenzotetracen		238	2.377	7.00	7.53	2.89	3.08	3.81
Pentacen		1640000	6.215	6.61	8.32	3.05	2.23	4.14
1.2-Benzopentacen		447000	5.650	6.61	7.90		2.37	3.71
1.2,3.4-Dibenzopentacen		284000	5.453	6.62	7.77		2.42	3.69
1.2,8.9-Dibenzopentacen		76500	4.884	6.64	7.68		2.47	3.62
Tetrabenzopentacen		22000	4.342	6.65	7.52		2.57	3.56
Hexacen		6570000	6.818	6.36	8.14	2.80	1.90	
1.2-Benzohexacen		3050000	6.484	6.36[b]	7.80[b]		2.00	

[a]Geschwindigkeitskonstanten sind bezüglich des statistischen Faktors nicht korrigiert. [b]extrapoliert.

Anguläre Anellierung hat den umgekehrten Effekt: die Geschwindigkeitskonstante nimmt mit zunehmender Anzahl angulärer Benzo-Ringe ab. Beim Übergang vom Anthracen zum Tetrabenzanthracen wird k2 um den Faktor 1300 erniedrigt. In der Tetracen-Serie beträgt der Faktor 400, in der Pentacen-Serie nur noch 75. Unter den Isomeren mit zwei Benzo-Resten, zum Beispiel den drei isomeren Dibenzanthracenen, ist das 1.2,3.4-Isomere das reaktivste, während die beiden syn- und anti-Isomeren innerhalb der Meßgenauigkeit keinen signifikanten Unterschied zeigen:

10^6k2 (l/molsec) 67.4 10.4 10.4

Wie ersichtlich, folgt das Verhalten der Geschwindigkeitskonstanten innerhalb der Acene und ihrer Benzologen einem einfachen und durchsichtigen Muster; ein Anzeichen, daß sterische Faktoren - wenn überhaupt - eine rezessive Rolle spielen. Im speziellen kann der Effekt der angulären Anellierung innerhalb der Anthracen-Serie nicht durch sterische Repulsion ("back strain") der angulären Benzo-Ringe im Übergangszustand erklärt werden. Eine ähnliche Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten wird nämlich auch innerhalb der Tetracen-Serie und sogar der Pentacen-Serie beobachtet, in welcher sterische Repulsion nicht wirksam werden kann. Die Arbeitshypothese des minimalen sterischen Beitrages wird darüber hinaus durch den Erfolg der meisten heuristischen und theoretischen Konzepte im Reproduzieren der Geschwindigkeitskonstanten bekräftigt. Zum Beispiel besitzen - im Einklang mit allen Theorien - 1.2,5.6-Dibenzanthracen und 1.2,7.8-Dibenzanthracen identische k2-Werte, obwohl sterische Repulsion für das syn-Isomere einen niedrigeren k2-Wert erwarten ließe.

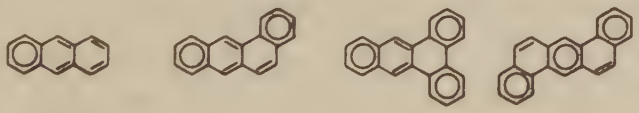
Im folgenden werden die verschiedenen landläufigen Theorien daraufhin überprüft, inwieweit sie die vorgestellten Geschwindigkeitskonstanten und die beobachteten Regioselektivitäten reproduzieren.

2.1.3 Clarsches Sextett-Konzept

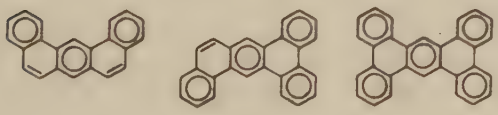
Nach Clar[20] ist der zunehmende Verlust an benzoidem Charakter Ursache für die stark anwachsende Reaktivität in der Acen-Serie beim Übergang vom Benzol zum Hexacen. Während alle sechs π-Elektronen des Benzols in einem aromatischen Sextett (durch einen Kreis symbolisiert) untergebracht werden können, ist das beim Hexacen, welches nur ein Sextett verteilt auf sechs Ringe besitzt, nicht der Fall.

Clar symbolisiert diese "Verdünnung" des Sextetts durch einen Pfeil.

Werden jedoch an ein gegebenes Acen (beginnend mit Naphthalin) zunehmend Benzo-Reste angulär anelliert, so wird jedes Mal ein neues Sextett generiert mit der Folge ansteigenden benzoiden Charakters und abnehmender Reaktivität, nachstehend am Anthracen und dessen Benzologen verdeutlicht.



$10^6 k_2$ 2270 136 67.4 10.4

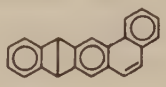


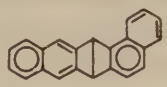
$10^6 k_2$ 10.4 3.42 1.75

Das Sextett-Konzept gibt also sowohl den linearen als auch den angulären Anellierungseffekt richtig wieder.

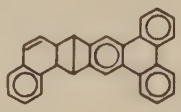
Bei Kohlenwasserstoffen mit mehreren reaktiven meso-Positionen wird das Addukt mit der größtmöglichen Sextettzahl favorisiert. Im Falle des 1.2-Benzotetracens wird das linke Addukt,

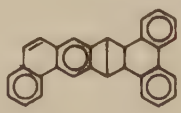
das drei Sextette enthält, bevorzugt vor dem rechten mit nur zwei Sextetten gebildet, wie es auch experimentell beobachtet wird.



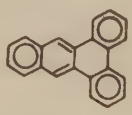


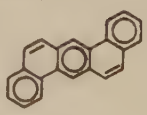
Im Falle des 1.2,3.4,7.8-Tribenzotetracen ist anhand der Clarschen Theorie keine Präferenz erkennbar, da beide möglichen Addukte die gleiche Sextett-Anzahl aufweisen. Wie schon erwähnt, ist eine Entscheidung zugunsten eines Isomeren aufgrund experimenteller Befunde nicht möglich. In allen anderen Fällen wird das Orientierungsverhalten richtig wiedergegeben, vorausgesetzt, das Clarsche Konzept macht eine eindeutige Aussage.

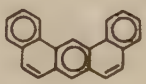




Der grundlegende Mangel liegt jedoch in der Unfähigkeit, zwischen ähnlich reaktiven Sextett-Isomeren, das heißt Verbindungen mit derselben Sextettanzahl pro Ring, zu unterscheiden: So sollten die drei isomeren Dibenzanthracene laut Clar die gleiche Reaktivität aufweisen, was nicht der Fall ist:







$10^6 k2$ (l/molsec) 67.4 10.4 10.4

2.1.4 Brownsches Para-Lokalisierungs-Konzept

Addiert sich MSA in einer Diels-Alder-Reaktion an einen aromatischen Kohlenwasserstoff, so müssen zur Knüpfung der neuen σ-C-C-Bindungen zwei π-Elektronen lokalisiert werden. Da dies einen Verlust an π-Energie bedeutet, hat die Para-Lokalisierungsenergie (in β-Einheiten) einen negativen Wert.

Die grundlegende Annahme des Brownschen Konzepts[21] ist nun, daß die Leichtigkeit der Adduktbildung an einem Atompaar in meso-Stellung des Diens maßgeblich von der zur Lokalisation notwendigen Energie bestimmt wird. Es wird angenommen, daß die Aktivierungsentropie für ein gegebenes Dienophil (hier MSA) konstant ist, und die entscheidende Variable der Aktivierungsenthalpie die Para-Lokalisierungsenergie darstellt, da andere Größen, wie zum Beispiel die C-C-Bindungsenergie, sich innerhalb eines homogenen Satzes von Dienen nicht ändern sollten.

Die nach der Hückel-Theorie berechneten Para-Lokalisierungsenergien sind in der Tabelle 3 aufgeführt. Das numerische Vorgehen ist nachstehend am Beispiel des Pentacens verdeutlicht:

$E_\pi = 30.5440\beta$ $\qquad$ $E_\pi = 2 \cdot 13.6832\beta$

Die Para-Lokalisierungsenergie resultiert als Differenz der beiden π-Gesamtenergien zu $P = -3.1776\beta$. In der Tabelle sind nur jeweils die kleinsten Para-Lokalisierungsenergien aufgeführt, die mit den reaktivsten meso-Positionen korrespondieren.

Das Brownsche Konzept ist nicht nur in der Lage, die Reaktivität der Acene und ihrer Benzologen quantitativ richtig wiederzugeben (die Korrelation der 6+logk2-Werte mit den P-Werten ist in Abbildung 2 gezeigt; die Standardabweichung beträgt 0.387), darüber hinaus wird das beobachtete Orientierungsverhalten korrekt vorhergesagt: So addiert Pentacen an die zentrale meso-Position ($P = -3.1776\beta$) und nicht etwa an eine der benachbarten weniger reaktiven meso-Positionen ($P = -3.2303\beta$) oder gar an eine 1.4-Position ($P = -3.6132\beta$). Bei 1.2-Benzohexacen ist der Unterschied zwischen benachbarten meso-Positionen nicht mehr so eindeutig, die Präferenz zugunsten des linken Addukts ($P = -3.1698\beta$) gegenüber dem rechten ($P = -3.1922\beta$) ist jedoch noch erkennbar.

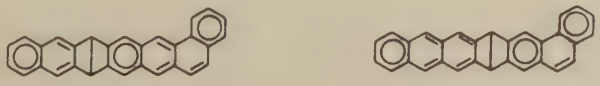


Tabelle 3. Para-Lokalisierungsenergien P, Summe der freien Valenzen $\sum F_\mu$, Grenzorbital-Stabilisierungsenergien $E^{(2)}$, Totale Stabilisierungsenergien $\sum E^{(2)}$, Structure-Count -Verhältnisse SC_P/SC_R, Dewar-Zahlen N_r+N_s, Hess/Schaad-Resonanzenergie-Differenzen RE_P-RE_R, Polansky-Indices ρ_{Dien} für die reaktivsten meso-Positionen der Acene und ihrer Benzologen.

Kohlenwasserstoff	P (β)	$\sum F_\mu$	$E^{(2)}(\beta^2)$	$\sum E^{(2)}(\beta^2)$	SC_P/SC_R	N_r+N_s	RE_P-RE_R (β)	ρ_{Dien}
Anthracen	-3.3137	1.0397	-0.0565	-0.1506	4/4	2.5298	0.125	0.7409
Tetraphen	-3.4180	1.0167	-0.0514	-0.1466	6/7	2.7898	0.049	0.7428
1.2,3.4-Dibenzanthracen	-3.4935	0.9987	-0.0524	-0.1445	10/13	3.0072	0.003	0.7454
1.2,5.6-Dibenzanthracen	-3.5141	0.9958	-0.0399	-0.1440	9/12	3.0237	-0.019	0.7459
1.2,7.8-Dibenzanthracen	-3.5131	0.9963	-0.0483	-0.1433	9/12	3.0363	-0.018	0.7459
Tribenzanthracen	-3.5834	0.9797	-0.0395	-0.1418	15/22	3.2348	-0.059	0.7493
Tetrabenzanthracen	-3.6495	0.9644	-0.0445	-0.1400	25/40	3.4308	-0.096	0.7531
Tetracen	-3.2476	1.0590	-0.0460	-0.1541	6/5	2.0520	0.192	0.7348
1.2-Benzotetracen	-3.2773	1.0524	-0.0480	-0.1533	10/9	2.2119	0.163	0.7358
1.2,3.4-Dibenzotetracen	-3.2959	1.0481	-0.0515	-0.1527	18/17	2.3255	0.145	0.7366
1.2,7.8-Dibenzotetracen	-3.3857	1.0276	-0.0424	-0.1487	15/16	2.4830	0.082	0.7373
1.2,9.10-Dibenzotetracen	-3.3854	1.0277	-0.0433	-0.1490	15/16	2.4873	0.083	0.7373
Tribenzotetracen	-3.4021	1.0240	-0.0464	-0.1485	27/30	2.5932	0.067	0.7384
Tetrabenzotetracen	-3.4786	1.0054	-0.0440	-0.1455	45/56	2.8141	0.020	0.7411
Pentacen	-3.1776	1.0802	-0.0468	-0.1576	9/6	1.6000	0.264	0.7291
1.2-Benzopentacen	-3.2098	1.0726	-0.0469	-0.1570	15/11	1.7568	0.232	0.7298
1.2,3.4-Dibenzopentacen	-3.2298	1.0676	-0.0475	-0.1555	27/21	1.8667	0.212	0.7305
1.2,8.9-Dibenzopentacen	-3.2408	1.0654	-0.0471	-0.1557	25/20	1.9124	0.201	0.7306
Tetrabenzopentacen	-3.2787	1.0563	-0.0503	-0.1536	81/72	2.1333	0.164	0.7323
Hexacen	-3.1590	1.0854	-0.0410	-0.1590	12/7	1.3440	0.283	0.7277
1.2-Benzohexacen	-3.1698	1.0828	-0.0414	-0.1594	21/13	1.4442	0.272	0.7280

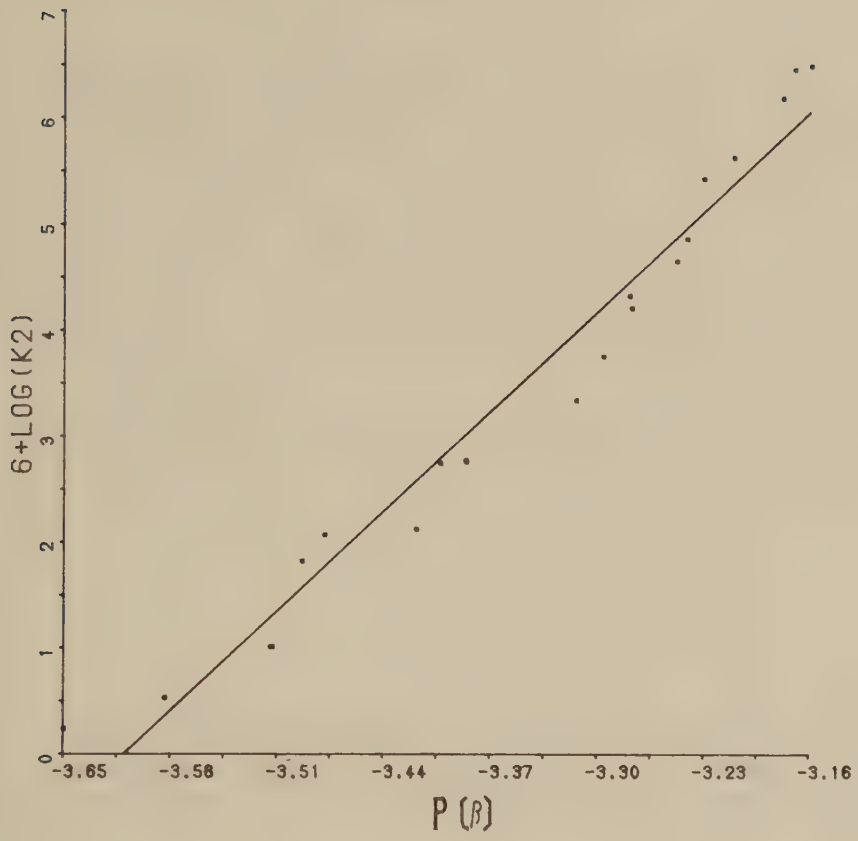
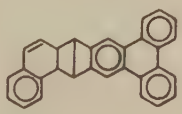
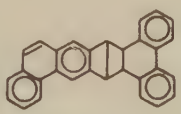


Abbildung 2 . 6+logk2-Werte (statistischer Faktor berücksichtigt) gegen die Brownschen Para-Lokalisierungsenergien P(β). Kleinste-Quadrate-Gleichung: 6+logk2 = 48.76 + 13.51P. 21 Wertepaare.

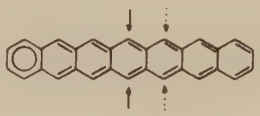
Das linke 1.2,3.4,7.8-Tribenzotetracen-Addukt wird nach Brown ausschließlich gebildet, da gegenüber dem rechten ein Energieunterschied von 0.082β besteht.





Die Vorhersagen Browns können dahingehend zusammengefaßt werden, daß zwischen zwei zu vergleichenden meso-Positionen diejenige reaktiver ist, welche vom stärker benzoanellierten Ende des Acen-

Astes weiter entfernt ist. Wie die beiden obigen Beispiele zeigen, scheint jedoch der "polarisierende" Einfluß angulär anellierter Benzo-Reste mit zunehmender Länge des Acen-Grundgerüsts abzunehmen. Der Verlust der Regioselektivität ist auch für immer länger werdende Acene selbst angezeigt. Während Anthracen ausschließlich an die mittleren 9,10-Positionen addiert, muß das beim hypothetischen Heptacen nicht mehr der Fall sein. Die durch Pfeile markierten Reaktionspositionen des Heptacens unterscheiden sich nur noch um 0.014β bezüglich ihrer Para-Lokalisierungsenergien.



2.1.5 Methode der freien Valenzen

Vorausgesetzt, daß die Molekülorbitale der aromatischen Kohlenwasserstoffe beim Angriff des Dienophils energetisch nur leicht gestört werden ("früher" Übergangszustand), sollte die Summe der freien Valenzen,[22] $\sum F_\mu$, der meso-Kohlenstoffatome ein Maß für die Reaktivität sein.

Wie schon früher festgestellt,[23] zeigen die freien Valenzen und die Brownschen Para-Lokalisierungsenergien eine auffallende Parallelität. Es ist daher nicht verwunderlich, daß die 6+logk2-Werte eine ähnliche Korrelation mit den $\sum F_\mu$-Werten (Standardabweichung 0.319; vgl. Abbildung 3) ergeben wie mit den schon früher diskutierten P-Werten.

Die nach der Hückel-Methode berechneten freien Valenzen sind in der Tabelle 3 aufgeführt. Die meso-Positionen mit den höchsten Werten für die freie Valenz haben ausnahmslos die kleinsten Werte für die Para-Lokalisierungsenergie. Die Aussagen der beiden Konzepte sind somit praktisch identisch. Die Brownsche Methode kommt jedoch der Denkweise des organischen Chemikers mehr entgegen und wird daher in dieser Arbeit bevorzugt.

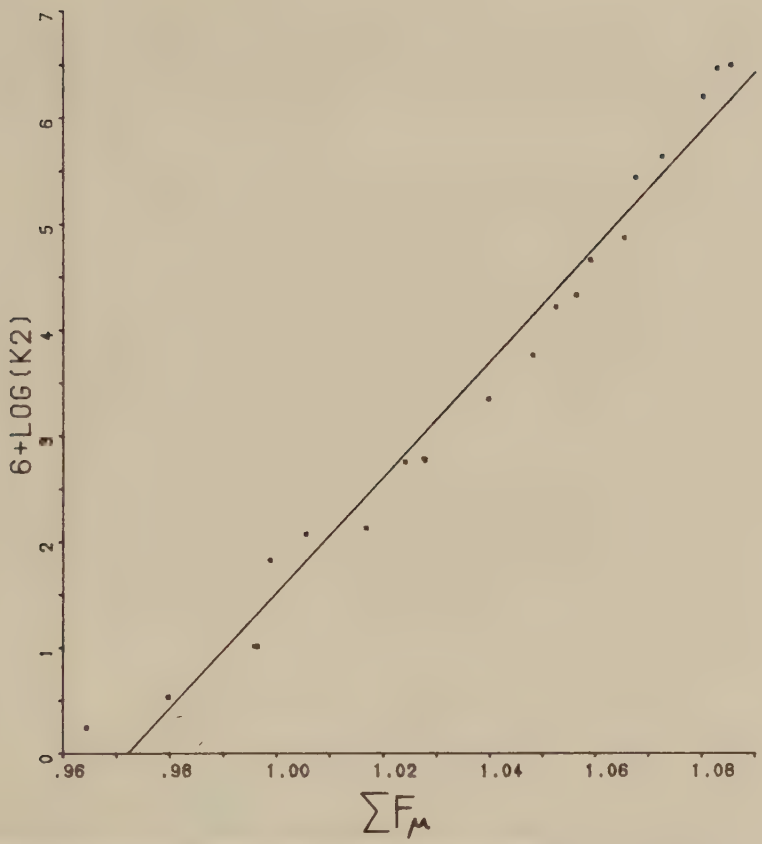


Abbildung 3. 6+logk2 gegen die freien Valenzen $\sum F_\mu$ (statistischer Faktor berücksichtigt). Kleinste-Quadrate-Gleichung: $6+\log k2 = -53.12+54.64\sum F_\mu$. 21 Wertepaare.

2.1.6 Fukuis Grenzorbitaltheorie

In der Fukuischen Grenzorbitaltheorie,[24] die ebenfalls einen frühen Übergangszustand voraussetzt, wird die Diels-Alder-Reaktion als hauptsächlich HOMO (aromatischer Kohlenwasserstoff) - LUMO (MSA)-kontolliert angesehen. Das folgt aus der Tatsache, daß der Schwerpunkt des besetzten (IP=11.02eV[25]) und unbesetzten (EA=+0.57eV[26]) π-Orbitals des Maleinsäureanhydrids niedriger liegt als es für die betreffenden Grenzorbitale der aromatischen Kohlenwasserstoffe der

Fall ist (vgl. Tabelle 2 betreffs der IPs und Lit. 27 betreffs der EAs). Die Geschwindigkeitskonstanten sollten also mit den Stabilisierungsenergien $E^{(2)}$, die folgendermaßen definiert sind, korrellieren:

$$E^{(2)} = \frac{(c_1c_3 + c_2c_4)^2}{\Delta E}\,\beta^2 \qquad (1)$$

Hier bedeuten c_1 und c_2 die meso-Koeffizienten des höchsten besetzten Orbitals des aromatischen Kohlenwasserstoffs; c_3 und c_4 stellen die Atomorbitalkoeffizienten des π^*-Orbitals des Maleinsäureanhydrids dar; β ist das Resonanzintegral der neu gebildeten σ-Bindungen an der Stelle des Übergangszustandes; ΔE schließlich steht für die Differenz der Energien des höchsten besetzten Kohlenwasserstoff und niedrigsten unbesetzten MSA-Orbitals. Da aufgrund der Symmetrie des Übergangszustandes (beide σ-Bindungen sollen gleichzeitig gebildet werden) c_3 mit $-c_4$ identisch ist (wird hier mit $1/\sqrt{2}$ gleichgesetzt) und β für eine gegebene homogene Serie von Verbindungen als konstant angesehen werden kann, vereinfacht sich obige Gleichung zu:

$$E^{(2)} = 0.5\,\frac{(c_1 - c_2)^2}{-IP_1 + 0.57}\,\beta^2 \qquad (2)$$

Werden Hückel-AO-Koeffizienten für die höchsten besetzten Kohlenwasserstoff-Orbitale und IP_1-Werte der Tabelle 2 verwendet, so werden folgende Ergebnisse erhalten (die $E^{(2)}$-Werte sind in Tabelle 3 aufgeführt).

Die reaktivsten meso-Positionen sind dieselben wie auch die schon bei den obigen Modellen erhaltenen; in dieser Beziehung ist die Fukuische Grenzorbital-Theorie erfolgreich. Der Effekt der linearen Anellierung auf die Geschwindigkeitskonstanten wird jedoch nicht korrekt wiedergegeben: Benzol sollte reaktiver als Hexacen sein! Dieses absurde Ergebnis ist eine Folge der rasch kleiner werdenden meso-Koeffizienten, wenn der Kohlenwasserstoff größer wird. Da die AO-Koeffizienten im Zähler im Quadrat vorkommen, wird der Einfluß der kleiner werdenden IP_1-Werte im Nenner mehr als überkompensiert (vgl. Gleichung 2). Aus diesem Grund wird aber der Effekt der angulären Anellierung auf die Geschwindigkeitskonstanten

richtig wiedergegeben: anguläre Benzoanellierung ändert nichts an den IP_1-Werten, erniedrigt aber die meso-Koeffizienten aufgrund der anwachsenden Molekülgröße (das ist wiederum eine Folge der Normierungsbedingung).

Somit erweist sich die Grenzorbital-Methode als ungeeignet, das Reaktivitätsverhalten aromatischer Kohlenwasserstoffe zu beschreiben, obwohl sie sich auf anderen Gebieten der organischen Chemie[28] als durchaus erfolgreich erwies. Die Ursache hierfür wird in der Diskussion des nächsten Abschnittes offensichtlich werden.

2.1.7 Berücksichtigung aller Orbitalwechselwirkungen nach Störungstheorie 2.Ordnung

In einem Kohlenwasserstoff mit N Kohlenstoffatomen gibt es N/2 π-MO (aromatischer Kohlenwasserstoff) - LUMO (MSA) und N/2 π*-MO (aromatischer Kohlenwasserstoff) - HOMO (MSA) Wechselwirkungen. Aufgrund der relativ großen meso-Koeffizienten in den höchsten besetzten Kohlenwasserstoff-Orbitalen und den relativ kleinen Energie-Differenzen, ist der Grenzorbital-Wechselwirkungsterm der Gleichung 2 (Abschnitt 2.1.6) von allen N Wechselwirkungstermen der numerisch größte, sein Gewicht nimmt jedoch mit ansteigender Molekülgröße ab. Daraus folgt, daß zwischen den Grenzorbital-Wechselwirkungstermen und den totalen Stabilisierungsenergien $\sum E^{(2)}$, erhalten durch Summation über alle Orbitalwechselwirkungen, nicht unbedingt eine Korrelation bestehen muß.

Im Zuge der Berechnung der Wechselwirkungsterme müssen IP_1, IP_2, ..., $IP_{N/2}$ und EA_1, EA_2, ..., $EA_{N/2}$ bekannt sein. Bedauerlicherweise sind aus den Photoelektronen-Spektren[29] nur jeweils zweidrittel der erforderlichen Ionisationspotentiale erhältlich. Weiterhin sind besonders in den größeren Kohlenwasserstoffen einzelne Ionisationspotentiale infolge Bandenüberlappung besonders in der Region oberhalb 9eV schwierig zu identifizieren. Da jedoch die π-Ionisationspotentiale aromatischer Kohlenwasserstoffe mithilfe einer geeignet parametrisierten Hückel-Theorie[30] auf ±0.10eV berechnet werden können, ist es möglich, die Wechselwirkungsterme auf der Grundlage berechneter Ionisationspotentiale ohne signifi-

kanten Verlust an Genauigkeit zu ermitteln. Analog werden die meist unbekannten Elektronenaffinitäten über eine lineare Beziehung zwischen den Ionisationspotentialen und den Elektronenaffinitäten erhalten. Werden die 12 bekannten durch Elektronen-Transmissionsspektroskopie[27] ermittelten Elektronenaffinitäten gegen die korrespondierenden experimentellen Ionisationspotentiale (Tabelle 4, Abschnitt 2.1.12) aufgetragen, so resultiert eine lineare Regression mit der Standardabweichung 0.300eV:

$$EA_i = 8.898 - 1.100\ IP_i \qquad (3)$$

Gleichung 3 ist selbstverständlich nur für alternierende Kohlenwasserstoffe gültig. Wie auf der Basis des Paarungstheorems zu erwarten, ist die Steigung annähernd -1, der Mittelwert der korrespondierenden IP_i- und EA_i-Werte variiert jedoch deutlich, eventuell eine Folge der Tatsache, daß Doppelbindungs-Lokalisierung oder andere Faktoren einen verschiedenen Einfluß auf positive und negative Ionen haben. Eine Klärung wird dann erst möglich sein, wenn mehr Elektronenaffinitäts-Daten zur Verfügung stehen.

Der Vorteil der Verwendung berechneter Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten besteht darin, daß das Störungsverfahren auf unbekannte Kohlenwasserstoffe angewandt werden kann und somit ein nützliches Instrument zur Strukturaufklärung darstellt.

Die $\sum E^{(2)}$-Werte für die Acene und ihre Benzologen sind in Tabelle 3 aufgeführt; die Korrelation gegen die 6+logk2-Daten ist in Abbildung 4 gezeigt. Die Standardabweichung beträgt 0.234. Wie auch schon die übrigen vorgestellten Modelle macht das Störungskonzept dieselben Voraussagen bezüglich der reaktivsten meso-Positionen.

Wie nicht anders erwartet, sinkt der Beitrag des Grenzorbital-Wechselwirkungsterms zur gesamten Störungsenergie $\sum E^{(2)}$ mit anwachsender Molekülgröße, nämlich von 59% für Benzol auf 26% für Hexacen. Zwischen diesen beiden Größen $E^{(2)}$ und $\sum E^{(2)}$ ist keine Korrelation erkennbar. Aufgrund der kleineren Energiedifferenzen ist die Wechselwirkung zwischen den besetzten Kohlenwasserstoff-Orbitalen und dem unbesetzten MSA-Orbital wichtiger als die umgekehrte Wechselwirkung; die relativen Beiträge verhalten sich etwa wie 60:40, abhängig von Topologie und Größe des betrachteten Kohlen-

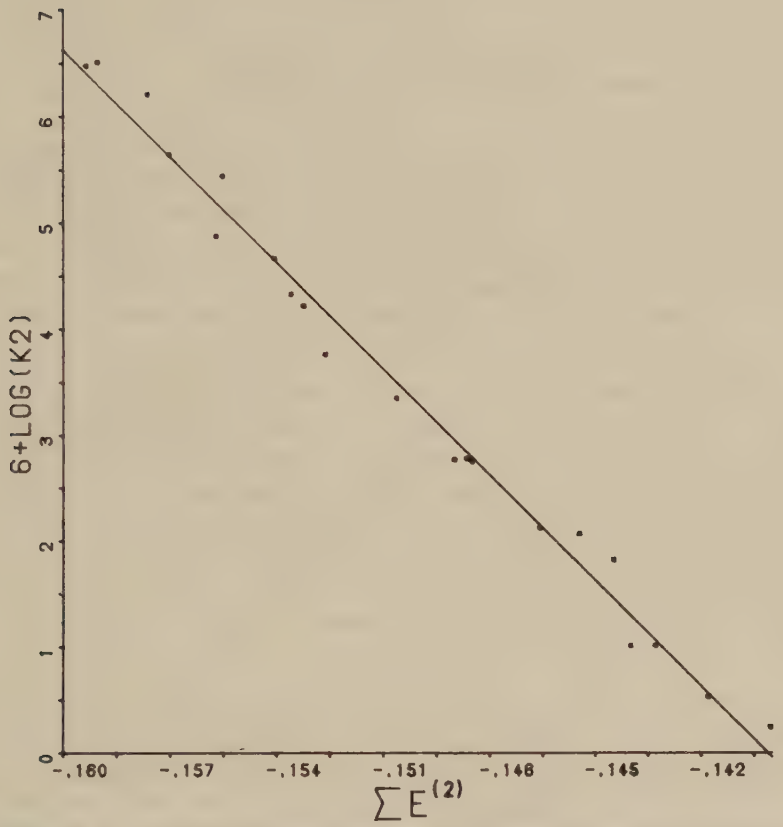


Abbildung 4. 6+logk2-Werte gegen die totalen Stabilisierungsenergien $\sum E^{(2)}$ (statistischer Faktor berücksichtigt). Kleinste-Quadrate-Gleichung: 6+logk2 = -46.66 - 333.08 $\sum E^{(2)}$. 21 Wertepaare.

wasserstoffs. Eine Folge davon ist, daß die "dominanten" Wechselwirkungen für sich allein betrachtet das Verhalten der Geschwindigkeitskonstanten etwa genau so gut wiedergeben wie die Summe beider Wechselwirkungen.

Da die totalen Stabilisierungsenergien im Rahmen einer Hückel-Rechnung leicht zu ermitteln sind, aber auch kleinste Reaktivitätsunterschiede zweier Kohlenwasserstoffe - wie weiter unten gezeigt werden wird - noch zu reproduzieren sind, wird das vorgestellte Modell neben dem Para-Lokalisierungs- und dem im folgenden Abschnitt vorgestellten Structure-Count-Konzept eines der bevorzugten in dieser Arbeit sein.

2.1.8 Herndonsche "Structure-Count"-Methode

Da ein logarithmischer Zusammenhang zwischen der Resonanzenergie eines π-Systems und der Anzahl seiner klassischen Kekulé-Strukturen ("Structure-Count") besteht,[31] sollte der Gewinn bzw. Verlust an Resonanzenergie während einer Diels-Alder-Addition sich durch die Differenz der logarithmierten Structure-Counts von Produkt und Reaktand, $\ln SC_P - \ln SC_R = \ln(SC_P/SC_R)$, ausdrücken lassen.

Die Zahl der klassischen Kekulé-Strukturen läßt sich ohne Zuhilfenahme eines Computer-Programmes mit einer einfachen "Bleistift-und-Papier-Methode" ermitteln,[32] kann jedoch auch bei Bedarf aus dem Produkt der Hückelschen Eigenwerte errechnet werden. Der weitere Vorteil liegt darin, daß für bestimmte homologe Reihen, zum Beispiel für die Acene, Benzacene, Dibenzacene, Tetrabenzacene, Phene und Starphene (vgl. Abschnitt 2.2.4) sowie für verschieden anellierte Pyrene (vgl. Abschnitt 2.4.2) geschlossene Formeln hergeleitet werden können, wodurch Extrapolationen und systematische Vergleiche möglich werden.

Die Structure-Count-Verhältnisse SC_P/SC_R für die jeweils reaktivsten meso-Positionen der Acene und ihrer Benzologen sind in Tabelle 3 (Seite 16) aufgeführt. Es ist zu beachten, daß der Structure-Count des Diels-Alder-Produkts von Anthracen zum Beispiel (das inkorporierte MSA ist durch einen Querstrich symbolisiert) das Produkt der Structure-Counts der beiden entstehenden Benzol-Fragmente darstellt, das Structure-Count-Verhältnis also 2·2/4 beträgt. Das 1,4-Addukt mit dem kleineren SC_P/SC_R-Verhältnis von 1·3/4 wird nicht gebildet:

Die Korrelation der 6+logk2-Werte gegen die Structure-Count-Verhältnisse ist in Abbildung 5 gezeigt. Es wird eine ausgezeichnete Regression mit der Standardabweichung von 0.236 erhalten.

Aufgrund der genannten Vorteile ist das Herndonsche Structure-Count-Modell neben dem Brownschen Para-Lokalisierungs-Konzept und dem Störungsmodell 2.Ordnung das in dieser Arbeit meistverwandte theoretische Verfahren.

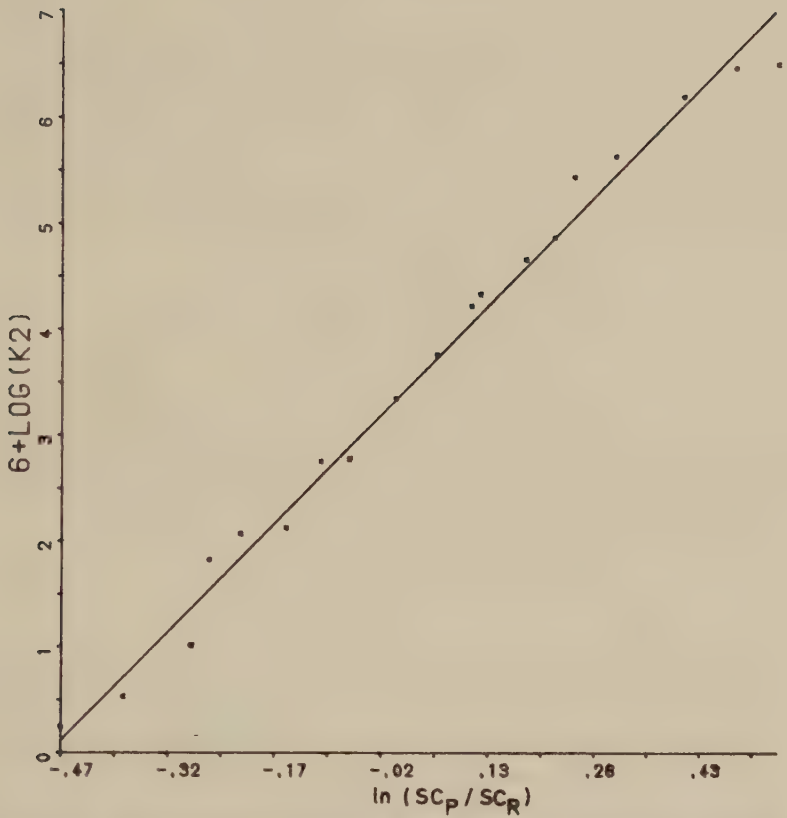
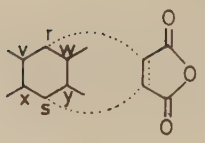


Abbildung 5. 6+logk2-Werte gegen die logarithmierten Structure-Count-Verhältnisse SC_P/SC_R (statistischer Faktor berücksichtigt). Kleinste-Quadrate-Gleichung: $6+\log k2 = 3.342+6.864\ \ln(SC_P/SC_R)$. 21 Wertepaare.

2.1.9 Dewarsche 1,4-Bislokalisierungs-Methode

Nach Dewar [33] läßt sich der PMO-Formalismus ebenso wie für die aromatische Substitution auch auf die Diels-Alder-Addition von Dienophilen an polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe anwenden. Die Änderung der π-Energie beim Annähern an den Übergangszustand wird somit auf eine Reduktion der Wechselwirkung zwischen den Zentren r/v und r/w einerseits und den Zentren s/x und s/y andererseits zurückgeführt.



Die differentielle Änderung der π-Energie beträgt dann:

$$\begin{aligned}\delta E_{\pi} &= \delta E_{\pi r}+\delta E_{\pi s}\\ &= 2(P_{rv}+P_{rw})\delta\beta_r+2(P_{sx}+P_{sy})\delta\beta_s\\ &= N_r\delta\beta_r+N_s\delta\beta_s,\end{aligned}$$

wobei die $P_{\mu\nu}$ die HMO-Bindungsordnungen zwischen den Zentren μ und ν darstellen. Daraus folgt schließlich für die 1,4-Bislokalisierungsenergie (Dewarsche Para-Lokalisierungsenerie)

$$PLE_{rs} = (N_r+N_s)\beta.$$

Je größer also die Summe der Dewar-Zahlen N_r+N_s ist, desto weniger schnell sollte bei gegebenem Dienophil die Diels-Alder-Addition ablaufen. Obwohl der Dewarsche Formalismus nur eine näherungsweise Berechnung der Brownschen Para-Lokalisierungsenergie zuläßt, zeigt die Korrelation der 6+logk2-Werte mit den Dewar-Zahlen N_r+N_s eine wesentlich bessere Standardabweichung von 0.249 (vgl. Abbildung 6) als die Korrelation mit den Brownschen Para-Lokalisierungsenergien (Standardabweichung: 0.387).

Wie alle vorher besprochenen theoretischen Konzepte gibt auch die 1,4-Bislokalisierungs-Methode die experimentell beobachtete Regiochemie richtig wieder.

2.1.10 Resonanzenergie-Methode nach Hess und Schaad

Ebenso wie die Herndonsche Structure-Count-Methode die Reaktivität polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe auf die Änderung der Resonanzenergie während der Diels-Alder-Addition zurückführt, ist auch nach Hess und Schaad die Resonanzenergie-Differenz zwischen Produkt und Reaktand - wenn auch auf anderem Wege berechnet - für das chemische Verhalten dieser Substanzklasse maßgebend.[34]

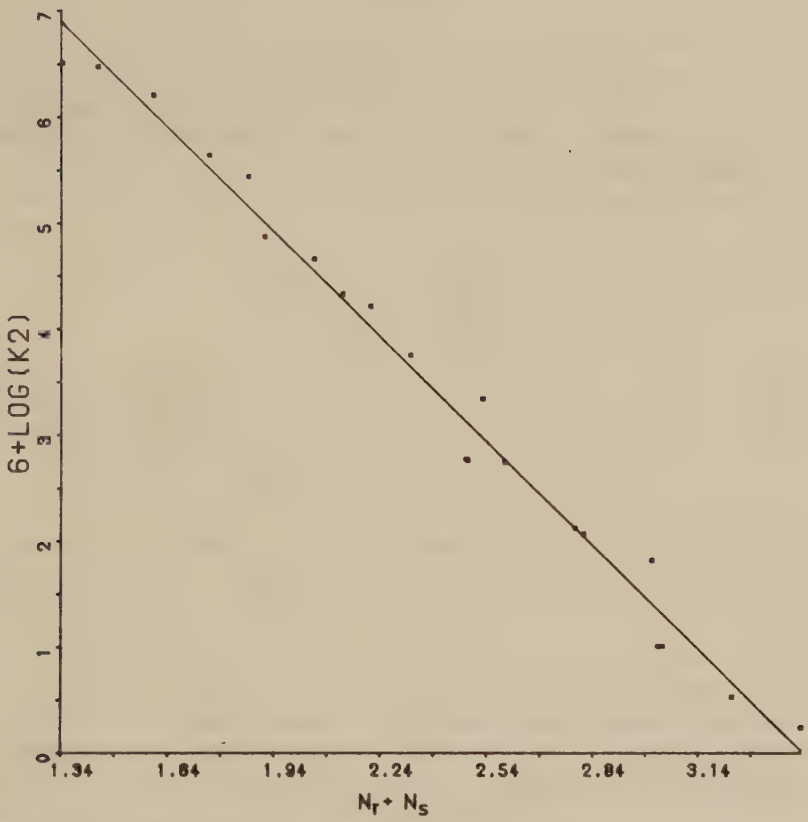


Abbildung 6. 6+logk2-Werte gegen die Dewar-Zahlen N_r+N_s (statistischer Faktor berücksichtigt). Kleinste-Quadrate-Gleichung: 6+logk2 = 11.30-3.287 (N_r+N_s). 21 Wertepaare.

Die Resonanzenergie wird als Differenz zwischen der Hückelschen π-Gesamtenergie und der sich aus Bindungsenergie-Inkrementen (welche anhand der Daten von 40 acyclischen π-Systemen geeicht sind) zusammensetzenden π-Energie berechnet.

Der für Anthracen maßgbende Reaktivitätsindex ergibt sich dann zum Beispiel aus der Resonanzenergie des Diels-Alder-Produkts (2 Benzolkerne: $RE_P=2\cdot0.39\beta$) und der des Anthracens ($RE_R=0.66\beta$) zu $RE_P-RE_R=0.12\beta$.

In Tabelle 3 (Seite 16) sind die sich auf die jeweils re-

aktivsten meso-Positionen (die mit den experimentell ermittelten übereinstimmen) beziehenden Resonanzenergiedifferenzen RE_P-RE_R aufgeführt. Wie die Abbildung 7 zeigt, ergibt sich eine ausgezeichnete Korrelation der 6+logk2-Daten mit den RE_P-RE_R-Werten (Standardabweichung 0.211).

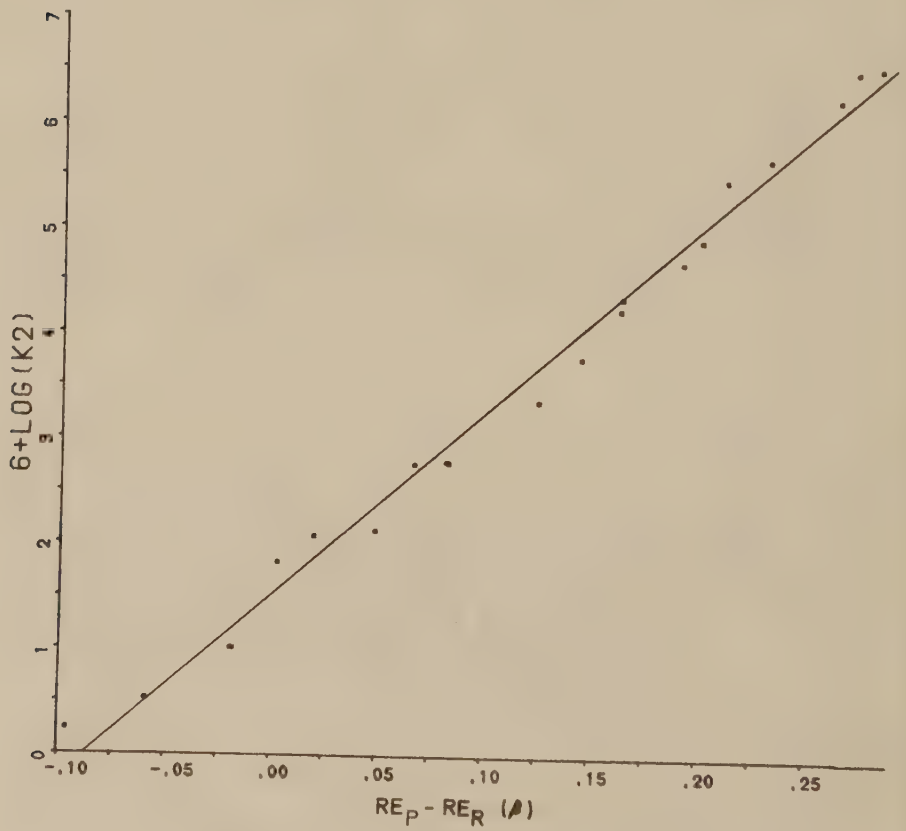


Abbildung 7. 6+logk2-Werte gegen die Hess/Schaad Resonanzenergie-Differenzen RE_P-RE_R (statistischer Faktor berücksichtigt). Kleinste-Quadrate-Gleichung: 6+logk2 = 17.344 + 1.511 (RE_P-RE_R). 21 Wertepaare.

2.1.11 Diencharakter nach Polansky

Polansky und Derflinger [35] ordnen den dienoiden Charakter eines polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffs einer lokalisierten butadienoiden Struktur zu. Entsprechend der Bezifferung des Butadiens

ist die Dien-Charakterordnung zu

$$\rho_{Dien} = \frac{1}{2\sqrt{5}} \left(2P_{12} + 2P_{34} + P_{23} - P_{14}\right)$$

definiert, wobei die $P_{\mu\nu}$ die entsprechenden Bindungsordnungen des im aromatischen Kohlenwasserstoff inkorporierten butadienoiden Systems darstellen.

Die Tabelle 3 (Seite 16) enthält die Dien-Charakterordnungen ρ_{Dien} für die jeweils experimentell bestimmten reaktivsten meso-Positionen. Wie ersichtlich, korrespondieren kleine Charakterordnungen mit großen k2-Werten und umgekehrt große Charakterordnungen mit kleinen k2-Werten; erwartet wird jedoch eine direkte Proportionalität zwischen den experimentellen k2-Daten und den ρ_{Dien}-Werten. Weiterhin ist das Polansky-Modell als einziges besprochenes theoretisches Verfahren nicht in der Lage, die Regiochemie der Acene und ihrer Benzologen korrekt wiederzugeben. So sollte zum Beispiel Anthracen statt an die 9,10-meso-Position (ρ_{Dien}=0.7409) an die 1,4-meso-Position (ρ_{Dien}=0.7714) addieren. Mehr noch: Es resultiert eine - wenn auch schlechte - negative (das heißt: chemisch sinnlose) Korrelation zwischen den 6+logk2-Werten und den Dien-Charakterordnungen (vgl. Abbildung 8).

Für das Versagen des Polansky-Modells bei der endogenen Diels-Alder-Addition ist möglicherweise eine unglückliche Definition des dienoiden Charakters verantwortlich. Wie in Abschnitt 3.1.6 gezeigt wird, ergibt sich jedoch hinsichtlich der exogenen Diels-Alder-Addition perikondensierter Kohlenwasserstoffe eine mäßige Übereinstimmung mit dem Experiment.

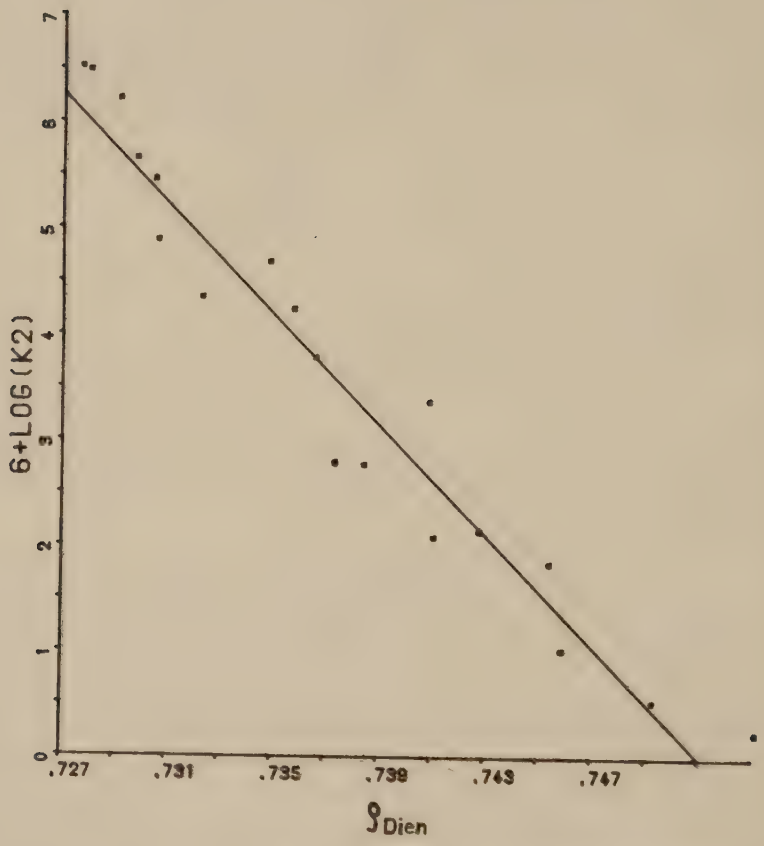


Abbildung 8. 6+logk2-Werte gegen die Dien-Charakterordnungen ρ_{Dien} (statistischer Faktor berücksichtigt). Kleinste Quadrate-Gleichung: 6+logk2 = 195.35 -260.09 ρ_{Dien}. 21 Wertepaare.

2.1.12 Empirische Korrelation mit Photoelektronen-Daten

Die Verfügbarkeit genauer Ionisationspotentiale für die untersuchten Kohlenwasserstoffe und die näherungsweise Gültigkeit des Paarungstheorems (die Summe von IP_i und EA_i ist in etwa näherungsweise konstant; siehe Tabelle 4) bietet eine einzigartige Möglichkeit, gewisse Literaturansichten zu überprüfen.

Tabelle 4. Elektronen-Affinitäten,[a] EA_i, Ionisationspotentiale,[b] IP_i, und ihr Mittelwert (eV) zur Überprüfung des Paarungstheorems.

Kohlenwasserstoff	EA_i	IP_i	$(EA_i+IP_i)/2$
Benzol	-1.15	9.24	4.05
	-1.15	9.24	4.05
	-4.85	12.25	3.70
Naphthalin	-0.19	8.15	3.98
	-0.90	8.88	3.99
	-1.67	9.98	4.16
	-3.37	10.84	3.74
	-4.72		
Anthracen	0.5	7.41	3.96
	-0.63	8.54	3.96
	-1.15	9.19	4.02
	-1.69	10.18	4.25
	-2.61	10.28	3.84
	-4.44		
	-6.02		

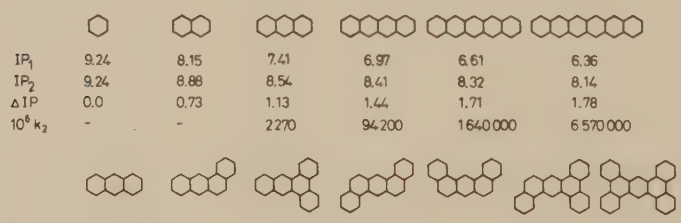
[a] EA-Daten von Benzol und Naphthalin sind Lit.27 entnommen, die von Anthracen stammen von K.D.Jordan, persönliche Mitteilung an W.Schmidt, Mai 1979.

[b] IP-Daten sind Lit.19 entnommen.

Für organische Chemiker ist es zum Beispiel gewissermaßen ein Glaubensbekenntnis, daß Moleküle mit energetisch hoch liegenden besetzten Orbitalen und niedrig liegenden unbesetzten Orbitalen (das entspricht niedrigen ersten IPs und hohen ersten EAs) hochreaktiv sind.[37]

Die enorm ansteigende Diels-Alder-Reaktivität beim Übergang von Benzol zum Hexacen wird zwar von einem Sinken des IP_1 von 9.24 auf 6.36eV begleitet, ein klassisches Beispiel, das die obige Behauptung unterstützt (siehe die obere Hälfte der Abbildung 9). Werden jedoch zunehmend Benzo-Reste an Anthracen angulär anelliert, so sinkt die Reaktivität sukzessive, ohne daß sich IP_1 signifikant ändert (siehe untere Hälfte der Abbildung 9). Dies ist ein klarer Beweis dafür, daß die Reaktivität aromatischer Kohlenwasserstoffe nicht von IP_1 gesteuert wird.

Abbildung 9.



IP_1	9.24	8.15	7.41	6.97	6.61		6.36
IP_2	9.24	8.88	8.54	8.41	8.32		8.14
ΔIP	0.0	0.73	1.13	1.44	1.71		1.78
$10^6 k_2$	-	-	2270	94200	1640000		6570000
IP_1	7.41	7.41	7.39	7.38	7.40	7.40	7.42
IP_2	8.54	8.04	7.91	7.80	7.79	7.56	7.42
ΔIP	1.13	0.63	0.52	0.42	0.39	0.16	0.0
$10^6 k_2$	2270	136	67.4	10.4	10.4	3.4	1.8

Wird stattdessen die Differenz $\Delta IP = IP_2 - IP_1$ betrachtet, so wird der Effekt der linearen als auch der angulären Anellierung korrekt wiedergegeben: je größer ΔIP, desto reaktiver ist der Kohlenwasserstoff. So spiegelt zum Beispiel diese Differenz die k2-Werte der drei isomeren Dibenzanthracene adäquat wieder.

Eine befriedigende Korrelation wird erhalten, wenn die ΔIP-Werte gegen die 6+logk2-Daten aufgetragen werden (siehe Abbildung 10; keine Berücksichtigung des statistischen Faktors bei Möglichkeit der Mehrfachaddition).

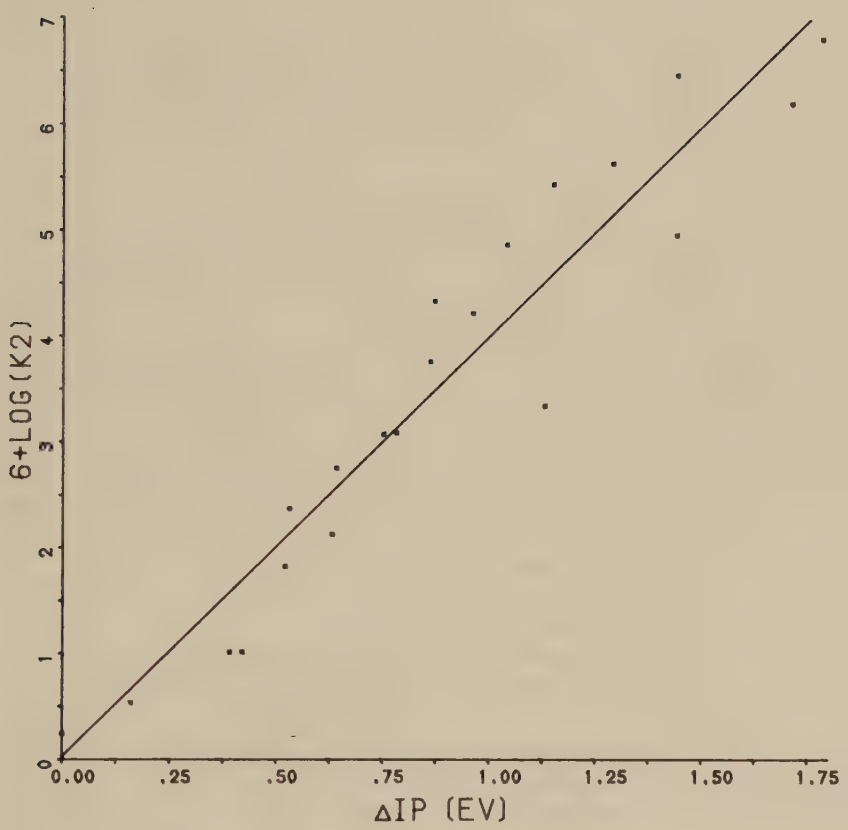


Abbildung 10. 6+logk2-Werte gegen $\Delta IP = IP_2 - IP_1$. Kleinste-Quadrate-Gleichung: 6+logk2 = 0.029 + 3.983 ΔIP. 21 Wertepaare.

Die Standardabweichung dieser Korrelation (0.589) sinkt auf 0.265, wenn IP_2 und IP_1 mit verschiedenem Gewicht berücksichtigt werden, nämlich im Verhältnis 35:65. Abbildung 11 zeigt die verbesserte Korrelation der 6+logk2-Werte gegen die Funktion $0.347IP_2-0.653IP_1$.

Da IP_1 und IP_2 mit genügender Genauigkeit entweder mithilfe der Hückel-Theorie oder aber den erweiterten Clarschen Anellierungsregeln[38] abgeschätzt werden können, ist deren Differenz, der ΔIP-Wert, eine nützliche Größe zur Korrelation und Vorhersage der Reaktivitäten von Kohlenwasserstoffen unterschiedlichster Topologie und Größe. Ein entscheidender Nachteil liegt jedoch darin, daß der Angriffsort des Maleinsäureanhydrids nicht vorhergesagt werden kann.

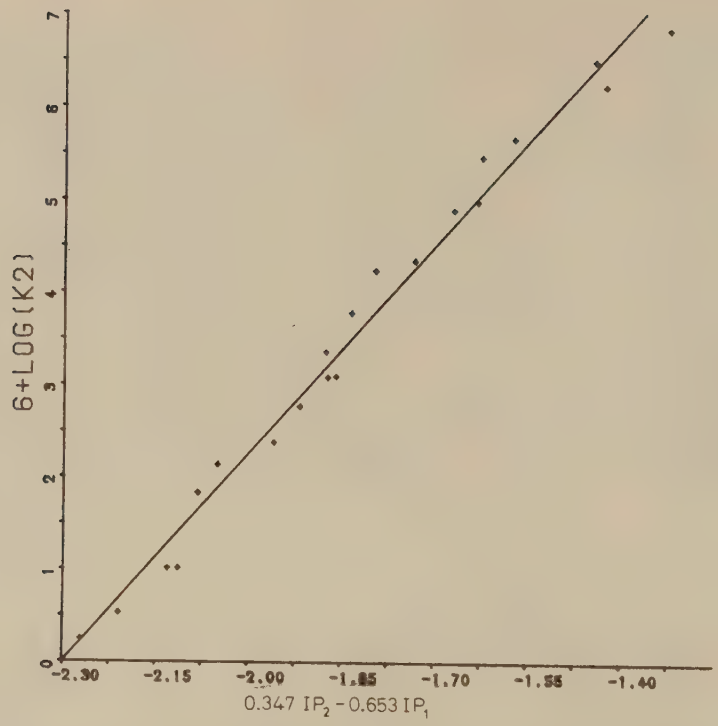


Abbildung 11. 6+logk2-Werte gegen die Funktion $0.347IP_2-0.653IP_1$. Kleinste-Quadrate-Gleichung: $6+\log k2 = 17.28+7.52\,(0.342IP_2-0.653IP_1)$. 21 Wertepaare.

Wie kann nun verstanden werden, daß die Reaktivität mit dem ΔIP-Wert oder, präziser, mit der obigen Funktion korreliert, nicht jedoch mit IP_1? Im Folgenden wird nun versucht, eine qualitative Antwort im Rahmen der Störungstheorie 2.Ordnung und der in den Photoelektronen-Spektren[19] beobachteten Regelmäßigkeiten zu geben.

In der Abbildung 12 sind die besetzten Hückel-Orbitale zweier isomerer $C_{22}H_{14}$ Kohlenwasserstoffe, nämlich 1.2,7.8-Dibenzanthracen und Pentacen, mit solchen des zugrundeliegenden (4n+2)-Annulens (n=5) korreliert. Bekanntlich können die Annulenorbitale hinsichtlich ihrer Bahndrehimpulsquantenzahl Λ klassifiziert werden; diese geht von 0 für das unterste (nichtentartete) bis 5 für die beiden höchsten besetzten (entarteten) Orbitale. Beim Einführen der Querbindungen in das Annulensystem werden folgende Beobachtungen gemacht:

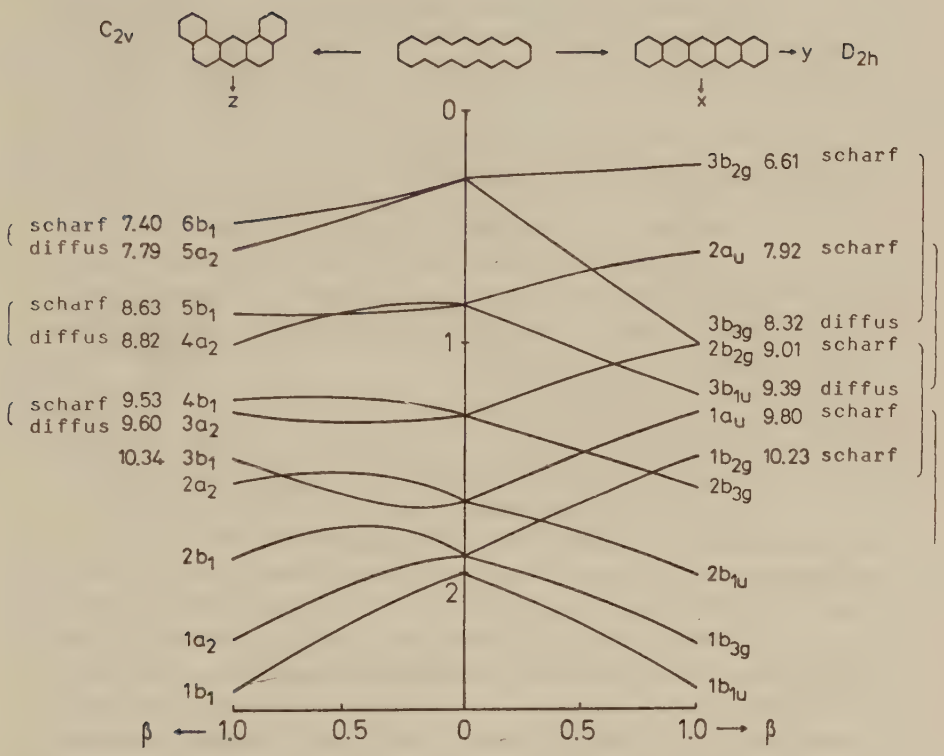


Abbildung 12. Korrelationsdiagramm, welches den Effekt von "Kreuz"-Bindungen auf die besetzten Hückel-Orbitale eines 22-Annulens zeigt: links 1.2,7.8-Dibenzanthracen, rechts Pentacen. β ist das Resonanzintegral der intraannularen Kreuz-Bindungen. Orbitale, die mit Annulenorbitalen derselben Bahndrehimpulsquantenzahl Λ korrelieren, sind durch Klammern miteinander verbunden.

(a) Das Orbital mit Λ=0 wir für beide Kohlenwasserstoffe kräftig stabilisiert. (b) Die Orbitale mit Λ=1 bis 5 spalten beim Übergang zum 1.2,7.8-Dibenzanthracen nur wenig auf, aber stark beim Übergang zum Pentacen. Der oben definierte ΔIP-Wert hängt also von der Topologie des betreffenden Kohlenwasserstoffs ab. (c) Orbitale mit gegebenem Λ haben in beiden Kohlenwasserstoffen näherungsweise dieselbe mittlere Energie, nämlich 0.5β für die Orbitale mit Λ=5, etwa 0.9β für solche mit Λ=4, usw.

Infolgedessen ist $\overline{IP} = (IP_1+IP_2)/2$ für die beiden Isomere näherungsweise konstant. (d) Orbitale mit derselben Bahndrehimpulsquantenzahl Λ (z.B. Λ=n) können im Photoelektronenspektrum in der Weise erkannt werden, daß die höhere Komponente Anlaß zu einer scharfen, feinstrukturierten Bande gibt, während die untere mit einer diffusen, feinstrukturlosen Bande assoziiert ist (siehe Lit. 19 für die Spektren und Diskussion). (e) Für Orbitale mit gegebenem Λ treten größere meso-Koeffizienten nur in der oberen Komponente auf, während sie in der unteren Komponente aus Symmetriegründen verschwinden. Mit anderen Worten: Nur Orbitale, die mit "scharfen" Photoelektronenbanden assoziiert sind, tragen zur Stabilisierungsenergie 2.Ordnung bei.

In Verallgemeinerung dieser Beobachtungen wird gefunden, daß $\overline{IP}$ in erster Linie von der Größe des Kohlenwasserstoffs abhängt (es wird mit zunehmender Größe des Referenz-Annulens erniedrigt), während ΔIP maßgeblich von dessen Topologie (lineare bzw. anguläre Anellierung; vgl. Abbildung 9) beeinflußt wird. In Kohlenwasserstoffen mit niedriger Benzoidität kann ΔIP so groß werden, daß Orbitale mit verschiedenem Λ überkreuzen, das heißt, es tritt "Inversion" auf. Zum Beispiel sind im Pentacen, 1.2-Benzopentacen, Hexacen und 1.2-Benzohexacen die Λ=n-Orbitale nicht die höchsten und zweithöchsten, sondern die höchsten und dritthöchsten besetzten Orbitale; bei diesen Kohlenwasserstoffen beziehen sich daher $\overline{IP}$ und ΔIP auf IP_1 und IP_3, das bedeutet, auf die erste "scharfe" und erste "diffuse" Photoelektronenbande.

Für das Reaktivitätsproblem ergeben sich daher folgende Konsequenzen.

(a) Unter isomeren Kohlenwasserstoffen ($\overline{IP}$≈konstant) wird derjenige Kohlenwasserstoff mit dem niedrigeren IP_1-Wert (oder, was dasselbe bedeutet, mit größerem ΔIP-Wert) reaktiver sein, da die Orbitale mit den beitragenden meso-Koeffizienten (welche in etwa für Isomere gleich groß sind) bei höheren Energien liegen und effizienter mit dem π^*-Orbital des Maleinsäureanhydrids wechselwirken können. Daraus folgt nun, daß IP_1 oder in gleicher Weise ΔIP mit der Stabilisierungsenergie parallel geht.

(b) In Kohlenwasserstoffen mit demselben ΔIP, aber abgeleitet von verschiedenen (4n+2)-Annulenen, nimmt $\overline{IP}$ mit ansteigendem n ab, wodurch die Wechselwirkung mit den π^*-MSA-Orbitalen zunimmt.

Infolge der ansteigenden Molekülgröße nehmen auch die meso-Koeffizienten ab, jedoch wird dieser Effekt fast perfekt von der zunehmenden Zahl der zu berücksichtigenden Wechselwirkungsterme kompensiert. Dieser bisher nicht erkannte Größeneffekt auf die Stabilisierungsenergien kann also näherungsweise durch $\overline{IP}$ beschrieben werden. Daraus folgt, daß selbst, wenn ΔIP gleich groß ist, große Kohlenwasserstoffe reaktiver sind als kleine.

(c) Wenn nun die Reaktivitäten von Kohlenwasserstoffen von unterschiedlichem ΔIP und unterschiedlichem $\overline{IP}$-Wert verglichen werden sollen, so müssen beide Einflüße (a) und (b) berücksichtigt werden. Der Einfluß von (a) würde eine Korrelation der 6+logk2-Werte mit $\Delta IP = IP_2 - IP_1$ fordern, während der Einfluß von (b) eine Korrelation mit $-\overline{IP} = -0.5IP_2 - 0.5IP_1$ nahelegte. Die Kombination beider Faktoren läßt eine Korrelation mit aIP_2-bIP_1 erwarten, wobei a<b. Wie die Regression der Abbildung 11 zeigt, ist das tatsächlich der Fall.

Wie gezeigt, läßt sich die empirische Korrelation mit den Photoelektronen-Daten aus der Störungstheorie 2.Ordnung verstehen. $\sum E^{(2)}$ kann auf diese Weise befriedigend durch zwei Terme ersetzt werden, in denen die AO-Koeffizienten nicht vorkommen. Eine bessere Standardabweichung der Korrelation wird jedoch verglichen mit den theoretischen Konzepten nicht erreicht. Ebenso haftet der zu einer Optimierung der Standardabweichung führenden Parametrisierung (Parameter a und b) ein gewisser Makel der Willkür an.

2.1.13 Empirische Korrelation mit UV-spektroskopischen Daten

Kürzlich wurde von W.Schmidt [19] gezeigt, daß die Energien der α-, p-, β- und β'-Banden der UV-Spektren von alternierenden Kohlenwasserstoffen (für die das Paarungstheorem gilt) von den Ionisationspotentialen der ersten "scharfen" und ersten "diffusen" Photoelektronenbande abgeleitet werden können. In den Acenen und ihren Benzologen sind diese die ersten und zweiten beobachtbaren Photoelektronenbanden, von den oben erwähnten vier Ausnahmen abgesehen, in welchen diese die ersten und dritten beobachtbaren Banden sind. Wie oben diskutiert, korrespondieren die erste scharfe und erste diffuse Bande mit demselben Λ, nämlich, Λ=n.

Mit anderen Worten: die beiden relevanten Ionisationspotentiale sind exakt jene, die auch schon im vorigen Abschnitt zur Korrelation mit den 6+logk2-Werten entscheidend waren. Es ist daher naheliegend, analog nach einer Korrelation zwischen den UV-Bandenlagen und dem Reaktivitätsverhalten polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe zu suchen. Solche Korrelationen wären von praktischem Interesse, da die notorisch schwierig zu messenden Gasphasen-Ionisationspotentiale durch leicht zugängliche Lösungs-UV-Daten ersetzt würden.

Clar[1,3,12,20,39] war der erste, dem die auffallende Parallelle zwischen Diels-Alder-Reaktivität (oder "para"-Reaktivität, wie er sie nannte) und der Lage der p-Bande (eben daher der Name) in homologen Serien wie auch in der Serie der Acene auffiel. Er konnte jedoch auch nachweisen, daß anguläre Anellierung trotz abnehmender Reaktivität die Lage der p-Bande kaum signifikant änderte. Mit anderen Worten: die Reaktivität hat keinen direkten Bezug zur Lage der p-Bande (wie sie auch nicht mit IP_1 korrelierbar ist, siehe oben) obwohl andere Autoren[37] einen derartigen Zusammenhang zu sehen glaubten.

Da nun die Sequenz der α- und p-Banden einen direkten Bezug[19] zum ΔIP hat und das E_β/E_α-Verhältnis in etwa konstant ist (≃1.3; siehe Tabelle 2), sollten die 6+logk2-Werte mit den Differenzen $E_\beta-E_\alpha$ oder $E_\beta-E_p$ korrelieren. Das ist auch tatsächlich der Fall. Gehen E_β und E_p mit verschiedenem Gewicht in die Regression ein, wird die Korrelation der Abbildung 13 erhalten. Wie erwartet, ist die Standardabweichung (0.287) mit derjenigen des vorausgegangenen Abschnittes vergleichbar. Eine ähnliche Korrelation wird erhalten, wenn die Energien der E_α- und E_p-Banden eingesetzt werden. Allerdings ist diese Korrelation von geringem praktischen Wert, da die wenig intensive α-Bande im UV-Spektrum oft von der intensiveren p-Bande überdeckt wird.

Die Korrelation der Abbildung 13 kann auch qualitativ so umschrieben werden, daß die Reaktivität mit zunehmender Separation der β-Bande von der p-Bande anwächst (die β-Bande ist immer die dritte beobachtbare Bande in einem UV-Spektrum, die relative Lage der α- und p-Bande ist variabel). Große $E_\beta-E_p$-Differenzen werden in den höheren Acenen gefunden, kleine Differenzen in Molekülen wie Benzol, Triphenylen oder Tetrabenzanthracen.

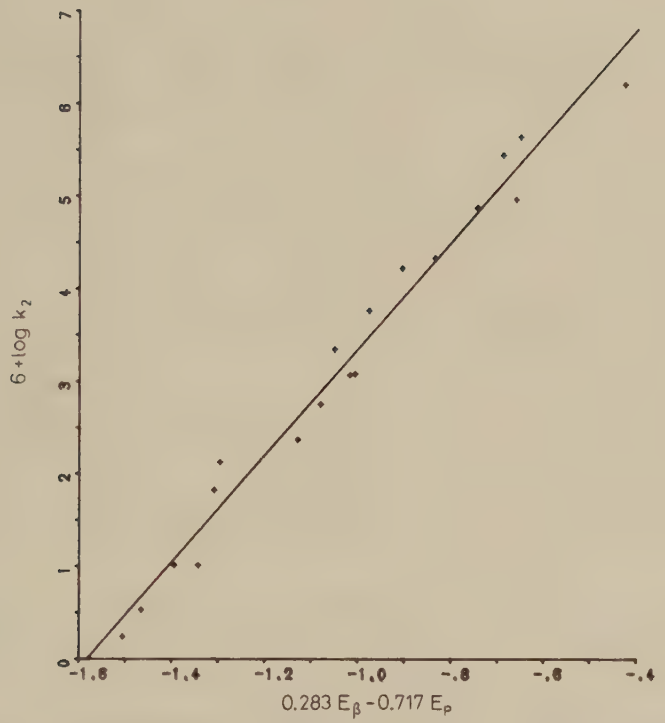


Abbildung 13. 6+logk2-Werte gegen die Funktion $0.283E_\beta - 0.717E_p$. Kleinste-Quadrate-Gleichung: $6+\log k2 = 9.107 + 5.76\ (0.283E_\beta - 0.717E_p)$. 19 Wertepaare.

Anders gesprochen: Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe mit im UV-Spektrum vorne liegender p-Bande gehen leicht die Diels-Alder-Addition ein, solche mit vorne liegender α-Bande nur mit Schwierigkeiten oder gar nicht.

2.1.14 Empirische Korrelation mit Triplett-Halblebensdauern

Schließlich wird ein qualitativer Zusammenhang zwischen den Triplett-Halblebensdauern $\tau_{1/2}$, entnommen aus den Phosphoreszenz-Spektren, und den Geschwindigkeitskonstanten k2 gefunden. Je größer $\tau_{1/2}$ ist, desto kleiner ist k2 (vgl. Tabelle 5). Angesichts der limitierten Genauigkeit der $\tau_{1/2}$-Werte (die zum Beispiel bei kurzlebigen Phosphoreszenzen schwer zu messen sind), scheint das Produkt dieser beiden Größen einigermaßen konstant zu sein.

Tabelle 5. Triplett-Halblebensdauern $\tau_{1/2}$ (sec), Geschwindigkeitskonstanten 2.Ordnung $10^6 k2$ (l/molsec) und ihr Produkt für einige Kohlenwasserstoffe

Kohlenwasserstoff	$\tau_{1/2}$	$10^6 k2$	$10^6 k2 \tau_{1/2}$
Anthracen	0.034[a]	2270	77
Tetraphen	0.25[a]	136	34
1.2,3.4-Dibenzanthracen	0.56[a]	67.4	38
1.2,5.6-Dibenzanthracen	1.0[b]	10.4	10
Tetrabenzanthracen	6.7[b]	1.75	12
Tetracen	0.0019[a]	47100[e]	89
Pentacen	0.000030[c]	1640000	49
Hexacen	0.000010[d]	3290000[e]	33

[a,b]Lit. 39. [c,d]Lit. 40. [e]Statistischer Faktor berücksichtigt.

Zum Beispiel spiegelt sich die ansteigende Reaktivität innerhalb der Acen-Serie in der Abnahme der Triplett-Halblebensdauern wieder: 11.1 (Benzol), 1.7 (Naphthalin), 0.03 (Anthracen), 0.002 (Tetracen), 0.00003 (Pentacen) und 0.00001sec (Hexacen). Beim Übergang von Anthracen zum Tetrabenzanthracen nimmt $\tau_{1/2}$ von 0.03 auf 6.7sec zu.

Diese inverse Beziehung zwischen $\tau_{1/2}$ und k2 ist von Bedeutung bei der Beurteilung von Phosphoreszenzexperimenten; dann nämlich, wenn sich die Frage erhebt, ob die beobachtete Phosphoreszenz authentisch oder durch eine Verunreinigung verursacht ist.

2.1.15 Vergleich mit den Ergebnissen der Singulett-Sauerstoff-Addition an Acene

Luftgesättigte Lösungen von höheren Acenen erweisen sich als äusserst luftempfindlich: Beim Pentacen zum Beispiel läßt sich das "Ausbleichen" der Lösung je nach Tageslichbedingungen in Minuten bzw. in Minutenbruchteilen beobachten. Stevens[8] und Mitarbeiter nutzten diese Aceneigenschaft zur Messung der Geschwindigkeitskonstanten k_m der Addition an Singulett-Sauerstoff aus.

$$M + O_2\,{}^1\Delta \longrightarrow MO_2$$

Luftgesättigte Lösungen wurden dabei mit der der längstwelligen intensivsten Bande des Kohlenwasserstoffs entsprechenden Wellenlänge bestrahlt; der Kohlenwasserstoff stellte somit seinen eigenen Sensibilisator dar.

Die gefundenen Geschwindigkeitskonstanten (vgl. Tabelle 5a) übersteigen die für die MSA-Addition an die Acene gemessenen um 8 Größenordnungen. Die Singulett-Sauerstoff-Addition ist nach Meinung der Autoren trotzdem noch wenigstens um drei Zehnerpotenzen langsamer als eine diffusionskontrollierte Reaktion. Die Bestimmung der äußerst großen k_m-Werte erfordert jedoch eine besondere Meßmethodik - es ist notorisch schwierig, solch schnelle Reaktionen genau zu vermessen. Ein weiterer Nachteil liegt in der Möglichkeit der Dimerisierung angeregter Kohlenwasserstoff-Moleküle, bevor diese durch Triplett-Sauerstoff gequencht werden. Da die Löschung mit großer Geschwindigkeit ($\simeq 10^{10} mol^{-1} sec^{-1}$) erfolgt, kommt der Dimerisierung wohl keine große Bedeutung zu, eine Produktanalyse würde hier jedoch Gewißheit bringen.

Tabelle 5a zeigt einen Vergleich der Singulett-Sauerstoff- mit der MSA-Addition an ausgewählte Acene und ihre Benzologen.

Tabelle 5a. Geschwindigkeitskonstanten k_m ($mol^{-1} sec^{-1}$) und k2 (l/molsec) für die Singulett-Sauerstoff-Addition (25°C, Benzol) bzw. die MSA-Addition (91.5°C. 1,2,4-Trichlorbenzol) an ausgewählte Kohlenwasserstoffe.

Kohlenwasserstoff	$10^{-6} k_m$	$10^{6} k2$
Anthracen	0.15	2270
Tetraphen	0.048	136
1.2,5.6-Dibenzanthracen	0.0095	10.4
Tetracen	12	94200
Pentacen	4200	1640000

Sowohl der Effekt der linearen Anellierung (starker Reaktivitätsanstieg beim Übergang vom Anthracen zum Pentacen) als auch der der angulären Anellierung (Reaktivitätsabfall bei Benzoanellierung von Anthracen) ist auch bei der Singulett-Sauerstoff-Addition gut zu erkennen.

2.1.16 Extrapolationen auf der Grundlage theoretischer Korrelationen

Wie zum Beispiel auch das 1.Ionisationspotential mit ansteigender Molekülgröße nicht beliebig klein wird, sondern einem Grenzwert zustrebt, so ist ebenso bei der Diels-Alder-Reaktivität ein Grenzwert nach oben hin zu erwarten.

Einen ersten Hinweis in dieser Richtung geben die k2-Werte der Acene. Während beim Übergang vom Anthracen zum Tetracen mehr als eineinhalb Zehnerpotenzen überschritten werden, beträgt der Unterschied in den k2-Werten zwischen Pentacen und Hexacen nicht einmal eine halbe Zehnerpotenz. Es liegt daher der Schluß nahe, daß die Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Länge des Acens eine konvergierende Reihe darstellen.

Da höhere Acene wie Heptacen oder gar Octacen unbekannt und sicher ohne größere Schwierigkeiten nicht darstellbar sind, sind zur Prüfung der obigen Aussage gut getestete Modelle unerläßlich - wie das Brownsche Para-Lokalisierungs-Konzept und die Störungstheorie 2.Ordnung. Wie schon gezeigt, korrelieren die mit diesen Konzepten erhaltenen Werte recht gut mit den 6+logk2-Daten (vgl. Abschnitte 2.1.4 und 2.1.7), so daß Extrapolationen eine gewisse Glaubwürdigkeit zukommt.

Die Abbildung 14 zeigt die Para-Lokalisierungsenergie nach Brown in Abhängigkeit von der die Acenlänge charakterisierenden Größe n (n = lineare Ringanzahl - 2; z.B. für Anthracen: n=1) für die Acene bis zum Tetrabenzotetradecacen (n=12). Die Graphik gibt die experimentelle Beobachtung wieder, daß sich in der Anthracen-Reihe die anguläre Anellierung drastisch auf die Reaktivität auswirkt - Tetrabenzanthracen ist das mit MSA am langsamsten reagierende Acen-Benzologe - daß jedoch mit zunehmender Länge des Acens dessen Benzologen sich immer weniger in ihrer Reaktivität untereinander und vom Grundgerüst unterscheiden. Bereits das Undecacen sollte von seinem Tetrabenz-Analogen nicht mehr unterscheidbar sein, ebenso ist es nach Aussage des Brownschen Modells bezüglich der Reaktivität nahezu identisch mit den höheren Acen-Homologen. Der Grenzwert liegt bei einer Para-Lokalisierungsenergie von -3.123β.

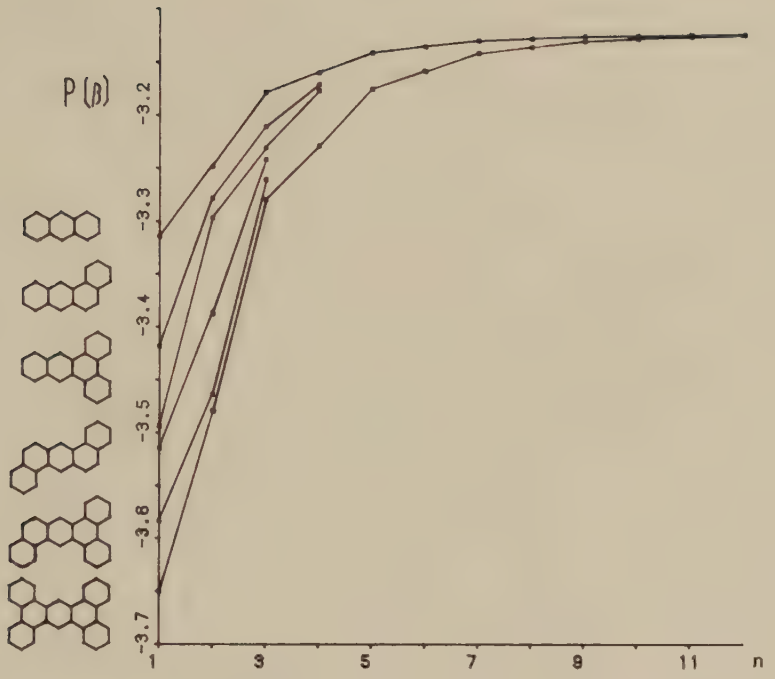


Abbildung 14. Para-Lokalisierungsenergie P(β) in Abhängigkeit von n für ausgesuchte Acene und Acenbenzologe.

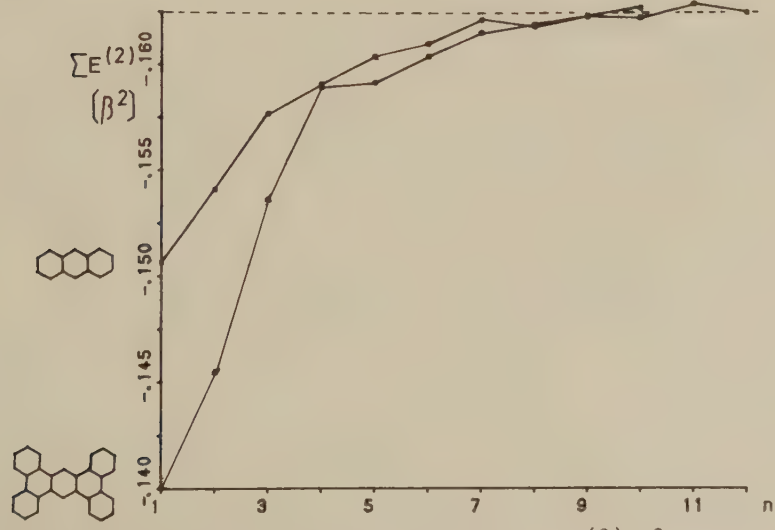


Abbildung 15. Totale Stabilisierungsenergie $\Sigma E^{(2)}(\beta^2)$ in Abhängigkeit von n für einige Acene und Tetrabenzacene.

Gemäß der oben vorgestellten Korrelation 6+logk2 = 48.76 + 13.51P entspricht das einem 6+logk2-Wert von 6.57. Da Hexacen bereits einen experimentell ermittelten Wert von 6+logk2 = 6.818 hat, wird hier der grundlegende Defekt des Brownschen Modells sichtbar: einen notorisch zu klein vorausgesagten Reaktivitätswert für besonders reaktive Kohlenwasserstoffe (vgl. auch Abbildung 2).
Für Benzol wird ein 6+logk2 Wert von -5.28 vorhergesagt, einer Reaktionshalbwertszeit von $\tau_{1/2} \approx 1.3 \cdot 10^{11}$ sec ≈ 4200 Jahren entsprechend (91.5°C, (MSA)=1mol/l).

Die Störungstheorie 2.Ordnung kommt zu ähnlichen Ergebnissen. Der Grenzwert wird jedoch nicht monoton, sondern nach Art einer alternierend konvergierenden Reihe erreicht und liegt bei $\sum E^{(2)} = -0.1625$ (siehe Abbildung 15; dargestellt ist nur das Verhalten der totalen Stabilisierungsenergie für die Acene und ihre Tetrabenzacene). Das entspricht in etwa der experimentellen Beobachtung, daß Acene mit ungeradem n wie Anthracen und Pentacen eher schneller reagieren als erwartet, während umgekehrt Acene mit geradem n eine eher etwas langsamere Reaktion zeigen. Bei Acenen mit geradem n liegt ein System vor, dessen Reaktivität in den zentralen meso-Positionen (bei Anthracen die 9,10- Stellungen) konzentriert ist. Hingegen "verteilt" sich die Additionsbereitschaft bei Kohlenwasserstoffen mit geradem n auf zwei identische dafür aber weniger reaktive meso-Paare.

Auch das Stabilisierungsenergie-Modell 2.Ordnung zeigt einen typischen Defekt : Bei großen Molekülen wird der anguläre Anellierungseffekt falsch wiedergegeben. Dafür zwei Beispiele:
- 1.2-Benzohexacen hat eine etwas größere totale Stabilisierungsenergie als Hexacen und sollte daher mit MSA schneller reagieren, was jedoch nicht der Fall ist (vgl. Tabelle 2).
- Tetrabenzoduodecacen sollte reaktiver als das entsprechende Grundacen Duodecacen sein. Nach aller Erfahrung sollte das Verhalten umgekehrt sein.

Nach der bereits vorgestellten Korrelation (vgl. Abschnitt 2.1.7) 6+logk2 = -46.66 - 333.08 $\sum E^{(2)}$ errechnet sich für den Grenzwert von -0.1625 ein 6+logk2-Wert von 7.47. Sicher ist diese Extrapolation für das reaktivste Acen realistischer als die der Paralokalisierungsenergie-Methode. Für Benzol, das auch aus thermodynamischen Gründen nicht reagiert, wird 6+logk2 zu -2.89 errechnet. Das entspricht einer Halbwertszeit von $\tau_{1/2} \approx 5.0 \cdot 10^{8}$ sec ≈ 1.6 Jahren (91.5°C; (MSA)=1mol/l).

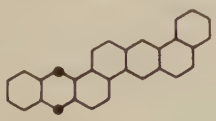
2.2 Phene und Starphene

2.2.1 Experimentelle Ergebnisse. Regioselektivität

In Tabelle 6 sind die Strukturen der mit MSA unter Bedingungen pseudo-1.Ordnung umgesetzten Phene und Starphene aufgeführt. Die jeweils reaktivsten meso-Positionen, die wie auch schon bei den Acenen zum Teil aus den Arbeiten Clars und seiner Mitarbeiter bekannt sind, aus eigenen UV-Untersuchungen abgeleitet wurden (vgl. Abschnitt 4.3.2), oder sich aber aus Analogiebetrachtungen und theoretischen Überlegungen ergeben (in den Fällen diffusen Addukt-UV-Spektrums), sind durch Kreise gekennzeichnet. Weiterhin sind die Geschwindigkeitskonstanten 2.Ordnung (91.5°C; 1,2,4-Trichlorbenzol), die der Zweckmäßigkeit halber mit 10^6 multipliziert wurden, sowie deren Logarithmen, 6+logk2, enthalten. Schließlich sind in der Tabelle die ersten beiden Ionisationspotentiale, IP_1 und IP_2 (Bedeutung siehe 2.1.12), und die Energien der 0-0-Komponenten der wichtigsten UV-Übergänge angegeben. [19]

Die Phene und Starphene weisen ebenso wie die Acene und ihre Benzologen eine definierte Regiochemie auf (die Untersuchungen beschäftigen sich jedoch nicht mit der Identifizierung von endo-exo-Isomeren, da diese mit der UV-Methode nicht unterscheidbar sind). Die Regioselektivität kann sogar ohne Benutzung irgendeines heuristischen oder theoretischen Konzeptes von der Regiochemie der Acene und ihrer Benzologen abgeleitet werden. Jeder in dieser Arbeit untersuchte aromatische Kohlenwasserstoff läßt sich nämlich diesbezüglich auf ein Acen-Grundgerüst oder ein Acen-Benzologes zurückzuführen.

So addiert Anthraceno-(2'.1',8.9)-tetraphen bevorzugt an dem weniger stark benzoanellierten Tetraphen-artigen Ast anstatt an dem einem 1.2,5.6-Dibenzanthracen entsprechenden Ast.



Enthalten Kohlenwasserstoffe Aceneinheiten unterschiedlicher Länge, so wird MSA wie erwartet an den längeren Ast addiert, unten-

Tabelle 6. Kinetische Resultate und spektroskopische Daten (eV) der Phene und Starphene [a]

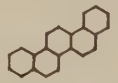
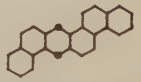
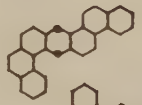
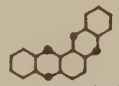
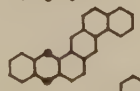
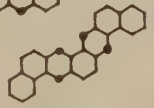
Kohlenwasserstoff		$10^6 k_2$ (1/molsec)	6+logk2	IP_1	IP_2	E_α	E_p	E_β
Picen				7.50	7.74	3.29	3.80	4.32
Fulminen				7.36	7.70	3.22	3.66	4.23
3.4-Benzotetraphen		383	2.583	7.20	8.24		3.27	4.42
3.4,8.9-Dibenzotetraphen		28.1	1.449	7.19	7.74	3.14	3.39	4.11
3.4-Benzo-naphtho-(1".2",8.9)-tetraphen		56.6	1.753	7.03[b]	7.63[b]	2.89	3.27	3.92
3.4,8.9,10.11-Tribenzotetraphen		16.5	1.217	7.21[b]	7.68[b]	3.18	3.56	4.11
Dinaphtho-(2'.1',1.2);(2".1",5.6)-anthracen		63.9	1.806	7.02	7.65	3.09	3.35	4.05
Pentaphen		66.1	1.820	7.27	7.39	2.96	3.55	3.95
3.4-Benzopentaphen		55.1	1.741	7.20	7.44	2.97	3.42	3.91
3.4,9.10-Dibenzopentaphen		8.09	0.908	7.11	7.44	2.97	3.43	3.88

Tabelle 6. Fortsetzung

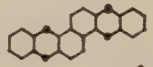
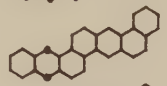
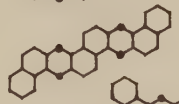
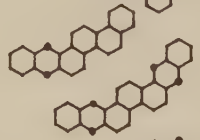
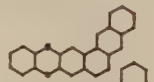
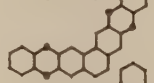
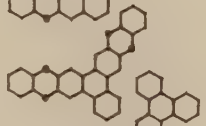
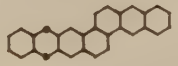
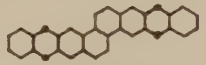
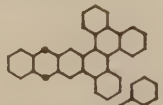
Kohlenwasserstoff		$10^6 k_2$ (l/molsec)	6+logk2	IP_1	IP_2	E_α	E_p	E_β
1.2,5.6-Dibenzotetraphen		142	2.152	7.15	7.73	3.09	3.27	3.99
6.7-Benzopentaphen		60.2	1.780	7.36	7.57	3.18	3.63	4.06
Naphtho-(2'.3',6.7)-pentaphen		58.4	1.766	7.35	7.35	3.07	3.62	3.95
Naphtho-(2'.3',3.4)-pentaphen		99.2	1.997	7.04	7.48	2.89	3.28	3.76
Anthraceno-(2'.1',1.2)-anthracen		1060	3.025	6.98	7.91		3.02	4.10
Anthraceno-(2'.1',8.9)-tetraphen		475	2.677	6.97	7.75		3.10	3.88
Tetrapheno-(9'.8',8.9)-tetraphen		65.6	1.817	6.96	7.58	2.96	3.18	3.82
Tetrapheno-(6'.5',5.6)-tetraphen		160	2.204	6.83	7.74		2.97	3.84
2.3-Benzopicen		277	2.442	7.17	7.61	3.04	3.34	3.94
2.3,8.9-Dibenzopicen		421	2.624	7.17	7.34	2.94	3.37	3.78
Tetrapheno-(4'.3',3.4)-Tetraphen		844	2.926	6.98	7.57	2.96	3.09	3.88

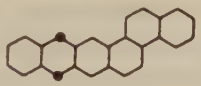
Tabelle 6. Fortsetzung

Kohlenwasserstoff		$10^6 k2$ (l/molsec)	6+logk2	IP_1	IP_2	E_α	E_p	E_β
Hexaphen		6670	3.824	6.92	7.39	2.70	2.94	3.61
Heptaphen		9320	3.969	6.89	6.89	2.43	2.97	3.27
7.8-Benzoheptaphen		7930	3.899	6.90	6.90	2.56	2.93	3.30
1.2,3.4,11.12,13.14-Tetrabenzo-heptaphen		393	2.594	6.88	6.88	2.56	3.06	3.31
Naphtho-(2'.1',1.2)-tetracen		25500	4.407	6.83	7.91		2.72	3.99
2.3-Benzo-naphtho-(2'.3',8.9)-picen		26600	4.425	6.80	7.80[b]		2.75	
Anthraceno-(2'.1',1.2)-tetracen		24800	4.394	6.65[b]	8.00[b]		2.65	
Tetraceno-(2'.1',1.2)-tetracen		57700	4.761	6.61[b]	7.95[b]		2.54	
1.2-Benzo-phenanthreno-(9".10",3.4)-tetracen		8490	3.929	6.73	7.85		2.73	3.86
Naphtho-(2'.3',1.2)-pentacen		234000	5.369	6.59	7.33		2.39	3.29

[a]Geschwindigkeitskonstanten sind bezüglich des statistischen Faktors nicht korrigiert. [b]extrapoliert.

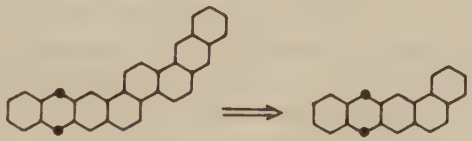
stehend am Beispiel des 3.4-Benzotetraphens verdeutlicht:

Im Naphtho-(2'.1',1.2)-tetracen liegen zwei ähnlich reaktive meso-Positionen vor. In solchen Fällen ist die meso-Position die reaktivere, die vom Anellierungsort weiter entfernt ist:

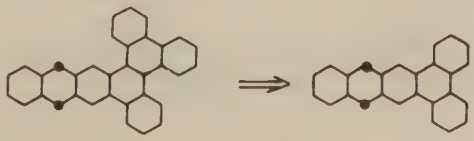


Das Naphtho-(2'.1',1.2)-tetracen ($k2=25500 \cdot 10^{-6}$ l/molsec) reagiert also ganz analog dem 1.2-Benzotetracen ($k2=177000 \cdot 10^{-6}$ l/molsec). Wie erwartet unterscheidet sich der k2-Wert ($24800 \cdot 10^{-6}$ l/molsec) von Anthraceno-(2'.1',1.2)-tetracen nur unwesentlich von den beiden oben genannten, die Regiochemie ist ganz entsprechend:

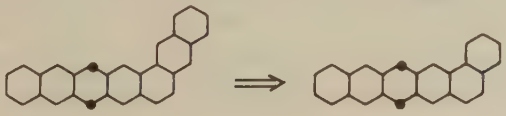
Ebenso kann 2.3-Benzo-naphtho-(2'.3',8.9)-picen ($k2=26600 \cdot 10^{-6}$ l/molsec) als 1.2-Benzotetracen ($k2=17700 \cdot 10^{-6}$ l/molsec) aufgefaßt werden:



Entsprechend ist 1.2-Benzo-phenanthreno-(9".10",3.4)-tetracen ($k2=8490 \cdot 10^{-6}$ l/molsec) dem 1.2,3.4-Dibenzotetracen ($k2=5910 \cdot 10^{-6}$ l/molsec) verwandt:

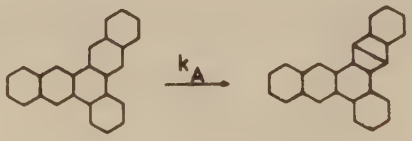


Das hochreaktive Naphtho-(2'.3',1.2)-pentacen ist bezüglich Reaktivität ($k2=234000 \cdot 10^{-6}$ l/molsec) und Regiochemie mit dem 1.2-Benzopentacen ($k2=447000 \cdot 10^{-6}$ l/molsec) vergleichbar:



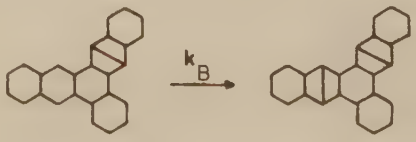
2.2.2 Konsekutive Reaktionen. Kinetik der Addition von Maleinsäureanhydrid an 6.7-Benzopentaphen und Naphtho-(2'.3',6.7)-pentaphen

a) Die Kinetik der Diels-Alder-Addition von MSA an 6.7-Benzopentaphen kann nicht wie üblich ausgewertet werden. Addiert sich nämlich MSA an 6.7-Benzopentaphen (A), so entsteht als Monoaddukt (B) ein modifizierter 1.2-Benzanthracen Chromophor, der gemäß dem UV-Spektrum des 1.2-Benzanthracens noch signifikant bei der Meßwellenlänge (391nm) absorbieren sollte; von einer leichten Intensivierung der α-Bande, einer Verbreiterung der Vibrationskomponenten und einer bathochromen Verschiebung um etwa 10nm abgesehen, gleichen die Addukt-Spektren denen der zugrundeliegenden Chromophore.



A B

Es resultiert also eine merkliche Überlagerung der Eduktextinktion mit der des Intermediats B, so daß der beobachtete Extinktionsverlauf nicht mehr einer einfachen Exponentialfunktion genügt. B seinerseits reagiert nämlich mit überschüssigem MSA mit vergleichbarer Geschwindigkeit zum Endprodukt (C); seine durch die Geschwindigkeit der Entstehung und des Verbrauchs beeinflußte Extinktion geht also durch ein Maximum. C sollte nur noch Banden des Naphthalins und Benzols zeigen und nicht mehr bei 391nm absorbieren.



B C

Das Diaddukt C schied sich nach einigen Tagen in Form würfelförmiger Kristalle aus der bei 91.5°C temperierten Reaktionslösung aus und wurde nach dem Absaugen und Waschen mit Trichlorbenzol und Benzol UV-spektroskopisch untersucht. Das Spektrum entspricht tatsächlich einem schlecht aufgelösten, um einige nm bathochrom ver-

schobenem Naphthalin-Spektrum, dem unterhalb 225nm ein Benzol-Spektrum überlagert ist.

Die experimentell ermittelte Änderung der Extinktion E_{A+B}, die eine Summe aus den beiden Teilextinktionen E_A und E_B darstellt, kann durch die Theorie nicht ohne weiteres reproduziert werden, da außer k_A und k_B, den beiden Geschwindigkeitskonstanten 1.Ordnung, der molare Extinktionskoeffizient des Intermediats B, ε_B, unbekannt ist. Der Verlauf der Extinktionskurve sollte aber gegen Ende der Reaktion nur noch von der exponentiellen Abreaktion von A gesteuert sein, also näherungsweise $E_A(t)$ entsprechen. Aus dem Auftragen von $\ln(E_{A+B})$ (entspricht ln(E) in der Abbildung 16) gegen die Zeit t sollte aus der Steigung k_A zu ermitteln sein.

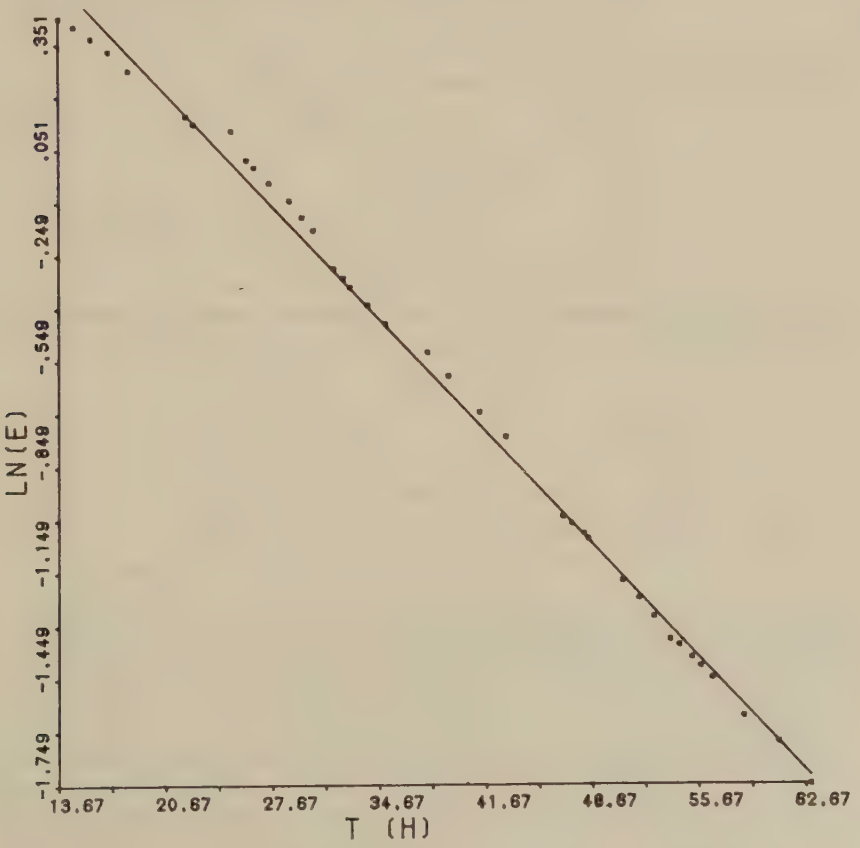


Abbildung 16. Kinetik der Diels-Alder-Addition von MSA an 6.7-Benzopentaphen (91.5°C, 1,2,4-Trichlorbenzol).

Der aus der Steigung ermittelte Wert von $k_A=0.0458h^{-1}$ ergibt nach der Division durch die MSA-Konzentration die Geschwindigkeitskonstante 2.Ordnung $k2=59.8\cdot10^{-6}$ l/molsec. Im Falle der Zweitmessung resultiert $k2=60.6\cdot10^{-6}$ l/molsec.

Der postulierte Reaktionsweg - plausibel gemacht anhand des Produkt-UV-Spektrums - sowie die übrigen Prämissen lassen sich recht gut mit der Hilfe eines Analogrechner-Experiments überprüfen.

Die Theorie konsekutiver Reaktionen ergibt mit dem Ansatz

$$A + MSA \xrightarrow{k2_A} B \qquad B + MSA \xrightarrow{k2_B} C$$

bzw. bei hohem Überschuß an MSA

$$A \xrightarrow{k_A} B \qquad B \xrightarrow{k_B} C$$

folgende Differentialgleichungen:

$$\frac{d(A)}{dt} = -k_A\cdot(A)$$

$$\frac{d(B)}{dt} = k_A\cdot(A)-k_B\cdot(B)$$

Da die Extinktionen mit den Konzentrationen linear verknüpft sind, kann ebensogut geschrieben werden:

$$\frac{dE_A}{dt} = -k_A\cdot E_A \qquad (I)$$

$$\frac{dE_B}{dt} = k_A\cdot E_A-k_B\cdot E_B \qquad (II)$$

Nach Programmieren der beiden Differentialgleichungen I und II und Eingabe der Anfangsbedingungen E_{A_o} und $E_{B_o}=0$ sowie der Geschwindigkeitskonstanten $k_A=0.0458$ und $k_B=X\cdot0.0458h^{-1}$ löst der Analogrechner beim Operieren simultan die beiden Differentialgleichungen und liefert zu jedem Zeitpunkt t(h) (nach entsprechender Zeitnormierung) die Werte für E_A, $E_B'=Y\cdot E_B$ und $E_{A+B}=E_A+E_B'$, die in Abhängigkeit von der Zeit auf einen Schreiber übertragen werden können. Der einzugebende Faktor X berücksichtigt, daß B nicht mit der gleichen Geschwindigkeitskonstante

wie A mit MSA abreagiert, Y trägt der Tatsache unterschiedlicher molarer Extinktionskoeffizienten von A und B Rechnung.

X und Y werden solange variiert, bis die vom Analogrechner simulierte Kurve für E_{A+B} dem experimentellen Extinktionsverlauf angepaßt ist. Abbildung 17 zeigt das Ergebnis (E_{A_o}=1.738, E_{B_o}=0, k_A=0.0458h^{-1}, k_B=1.13·0.0458h^{-1}, Y=1.9).

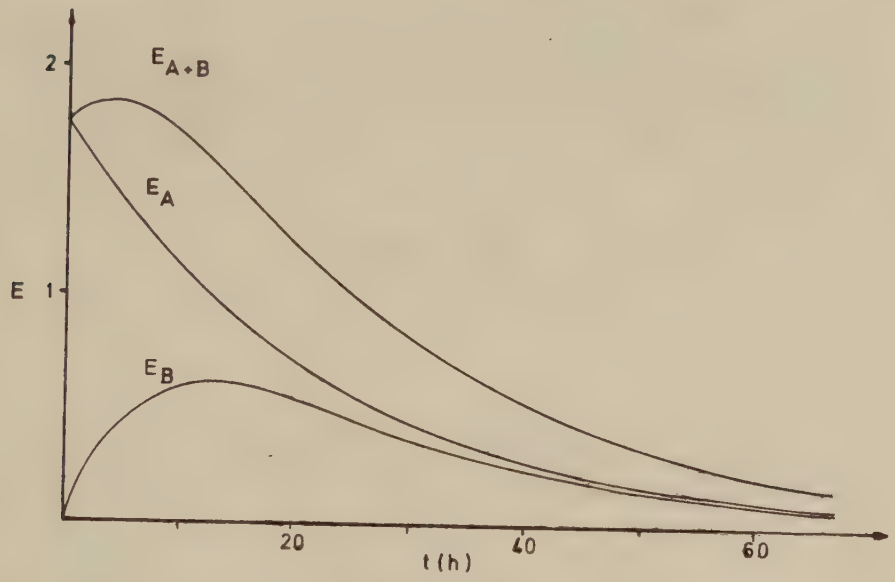
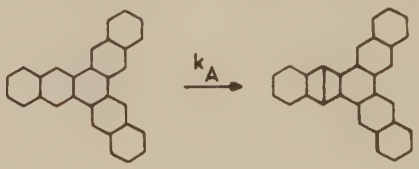


Abbildung 17. Analogrechner-Simulation der Addition von MSA an 6.7-Benzopentaphen (E_A bedeutet die Extinktion von 6.7-Benzopentaphen, E_B stellt die Monoaddukt-Extinktion dar, E_{A+B} die Summe aus diesen beiden).

Die Übereinstimmung der Simulation mit dem Experiment ist recht gut. Wie leicht zu erkennen, nehmen die beiden Extinktionen E_A und E_{A+B} gegen Ende der Reaktion (ab etwa 20 Stunden Reaktionszeit) mit etwa derselben Halbwertszeit ab. Die eingangs erhobene Prämisse wird also durch das Analogrechner-Experiment bestätigt. Trotzdem sollte k_A nur als guter Näherungswert betrachtet werden.

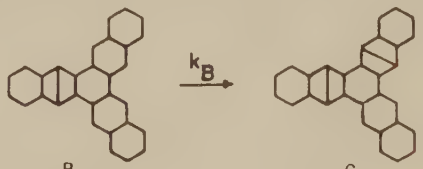
b) Die Auswertung der Kinetik der Diels-Alder-Addition von MSA an Naphtho-(2'.3',6.7)-pentaphen bereitet aus zwei Gründen Schwierigkeiten: zum einen ist das Ausgangsprodukt stark verunreinigt, zum anderen kann die Abnahme der Kohlenwasserstoff-Extinktion nicht nach pseudo-1.Ordnung ausgewertet werden (analog zur 6.7-Benzopentaphen - MSA-Kinetik).

Addiert sich MSA an Naphtho-(2'.3',6.7)-pentaphen (A), so entsteht ein Monoaddukt (B) mit einem Pentaphen-Chromophor. Dieser sollte gemäß dem Pentaphen-UV-Spektrum bei der Meßwellenlänge von 389.5nm signifikant absorbieren, die beobachtbare Extinktion also eine Überlagerung der Eduktextinktion E_A mit der des Intermediats E_B darstellen.



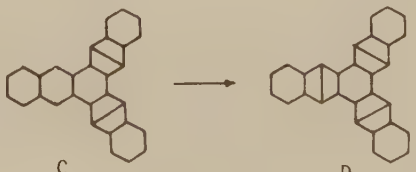
A B

B seinerseits reagiert mit überschüssigem MSA mit vergleichbarer Geschwindigkeit zu dem Diaddukt (C) mit etwas langwelliger absorbierendem Anthracen-Chromophor, das in schneller Reaktion noch-



B C

mals mit MSA reagiert und somit nur in kleiner Stationärkonzentration vorliegt. Es wird also letztlich ein modifizierter Benzol-Chromophor gebildet.



C D

Das Mehrfach-Addukt konnte aufgrund der relativ kleinen eingesetzten Menge an Naphtho-(2'.3',6.7)-pentaphen (0.643 bzw. 0.810mg) nicht isoliert werden.

Der nach Abzug der durch die Verunreinigung verursachten Endextinktion experimentell ermittelte Extinktionsverlauf $E_{A+B}(t)$ (eine Summe aus Edukt- und Intermediat-Extinktion) ist durch die Theorie nicht zu reproduzieren; außer k_A und k_B ist noch der molare Extinktionskoeffizient des Intermediats B, ε_B, unbekannt.

Der Verlauf der Extinktionskurve $E_{A+B}(t)$ sollte aber gegen Ende der Reaktion in guter Näherung denselben exponentiellen Abfall wie $E_A(t)$ zeigen, das heißt aus der Steigung von $\ln(E_{A+B})$ gegen die Zeit t sollte k_A zu ermitteln sein. Abbildung 18 zeigt die gut erfüllte lineare Beziehung ($\ln(E_{A+B})$ entspricht ln(Ekorr)).

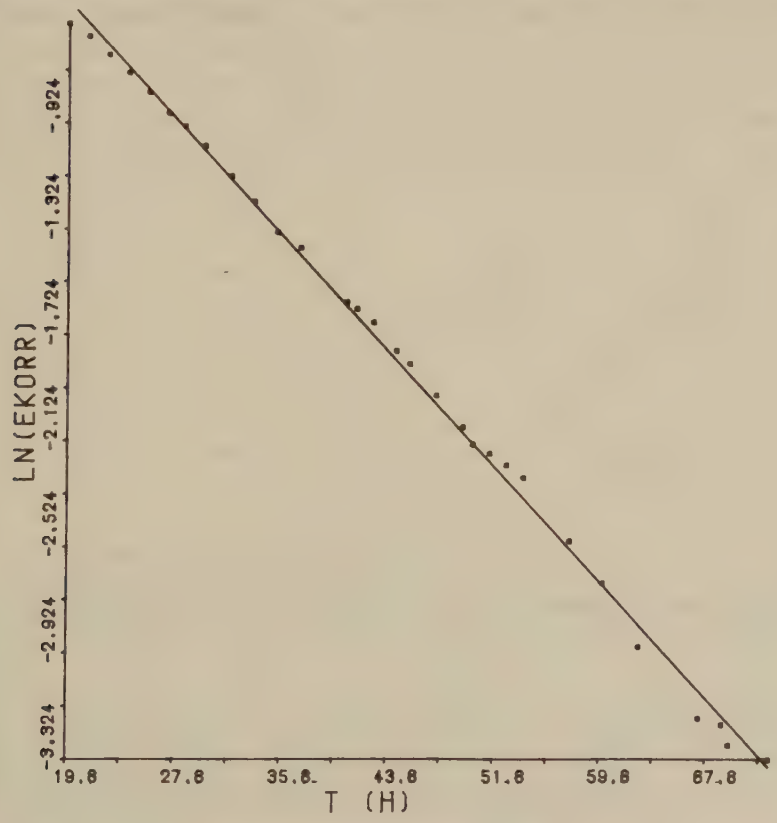


Abbildung 18. Kinetik der Diels-Alder-Addition von MSA an Naphtho-(2'.3',6.7)-pentaphen (91.5°C, 1,2,4-Trichlorbenzol)

Aus der Steigung resultiert $k_A=0.0547h^{-1}$. Die Division durch die MSA-Konzentration von $2.72\cdot10^{-1}$mol/l liefert den Wert für die Geschwindigkeitskonstante 2.Ordnung $k2=55.9\cdot10^{-6}$l/molsec. Die entsprechenden Werte für die Zweitmessung sind $k_A=0.187h^{-1}$ und mit $(MSA)=8.53\cdot10^{-1}$mol/l, $k2=60.9\cdot10^{-6}$l/molsec.

Analog wie auch schon bei der Addition von MSA an 6.7-Benzopentaphen kann die experimentell ermittelte Extinktionskurve durch geschickte Wahl der Parameter X und Y (Bedeutung siehe 2.2.2a) simuliert werden. Die Übereinstimmung ist jedoch aufgrund der verunreinigten Substanz nicht so gut wie bei a) zu erreichen.
Das Ergbenis zeigt Abbildung 19 ($E_{A_o}=0.721$, $E_{B_o}=0$, $k_A=0.0547h^{-1}$, $k_B=2.1$ $0.0547h^{-1}$, X=2.1, Y=2.0). Besonders der Anfangsverlauf der Simulationskurve entspricht nicht exakt dem experimentell beobachteten Verlauf.

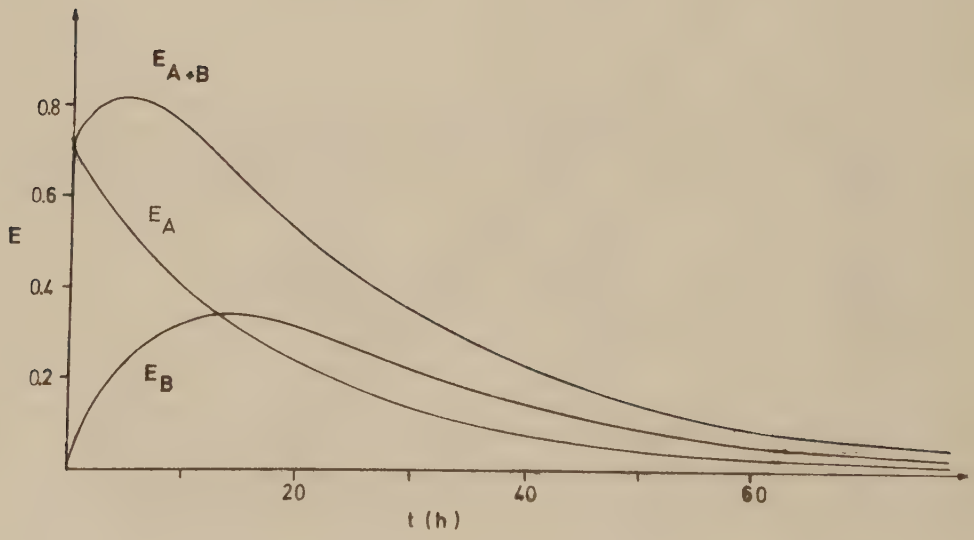
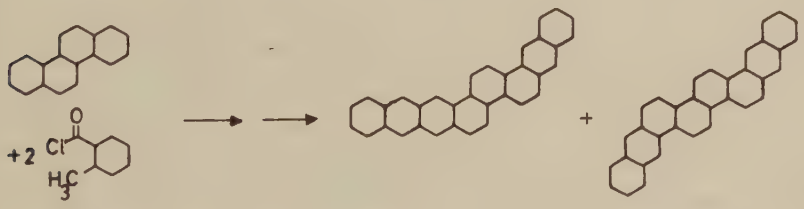


Abbildung 19 . Analogrechner-Simulation der Addition von MSA an Naphtho-(2'.3',6.7)-pentaphen (E_A bedeutet die Extinktion von Naphtho-(2'.3',6.7)-pentaphen, E_B stellt die Monoaddukt-Extinktion dar, E_{A+B} die Summe aus diesen beiden).

2.2.3 Strukturaufklärung mit Hilfe kinetischer Messungen

Im Verein mit anderen Methoden, wie zum Beispiel der UV-, PE- oder MS-Spektroskopie, kann das kinetische Verfahren zur Strukturaufklärung eingesetzt werden. Mehr noch, selbst in geringen Anteilen vorliegende Verunreinigungen können erkannt und identifiziert werden, auch wenn es sich um Isomere handelt. Im folgenden wird dieses neue Indiz in der "Beweiskette" zur Strukturaufklärung aromatischer Kohlenwasserstoffe am Beispiel des Anthraceno-(2'.1',8.9)-tetraphens demonstriert.

Clar und Mitarbeiter[41] synthetisierten durch Friedel-Crafts-Acylierung von Chrysen mit 2 Mol o-Toluylchlorid und anschließende Elbs-Pyrolyse einen in goldgelben Plättchen kristallisierenden Kohlenwasserstoff. Aufgrund ihrer durch die Erfahrung berechtigten Erwartung schrieben sie dem Produkt die Struktur eines 2.3-Benzo-naphtho-(2'.3',8.9)-picens (I) zu. Neue Untersuchungen zeigten jedoch, daß es sich bei diesem Produkt um keinen einheitlichen Kohlenwasserstoff handeln konnte.



I II

Die Probe hat ein diffuses UV-Spektrum (Abbildung 20), welches nicht ohne weiteres interpretiert werden kann. Wiederholte Umkristallisation aus Trichlorbenzol und Resublimation änderte das UV-Spektrum nicht; Erhitzen mit Kupfer-Pulver bei 410°C zur Entfernung eventueller hydroaromatischer Verunreinigungen blieb ohne Wirkung. Die massenspektrometrische Untersuchung bestätigte die Zusammensetzung $C_{34}H_{20}$; da keine anderen Molekülsignale sichtbar waren, müssen eventuelle Verunreinigungen Isomere sein.

Das ausgezeichnet aufgelöste PE-Spektrum (Abbildung 21)

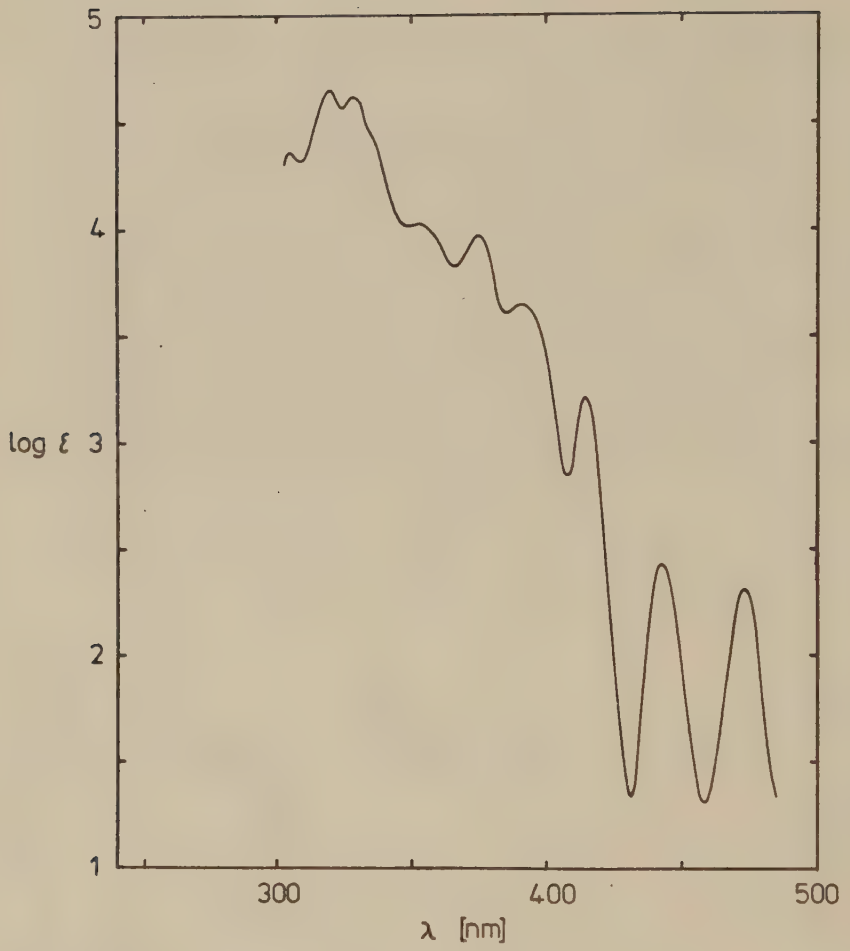


Abbildung 20. UV-Spektrum von Tetrapheno-(4'.3',3.4)-tetraphen in 1,2,4-Trichlorbenzol. Die wenig intensiven Banden bei 473 und 443nm rühren von dem als Verunreinigung enthaltenen 2.3-Benzo-naphtho-(2'.3', 8.9)-picen her.

enthält mehr Information. Erstens zeigt es, daß es sich bei der Verbindung um einen cata-kondensierten Kohlenwasserstoff handelt, da keine von insularen Orbitalen herrührenden zusätzlichen Banden bei 9eV wie in den Pyrenen, Coronenen, Perylenen und Peropyrenen auftreten. Weiterhin sollte der Kohlenwasserstoff ungefähr 33

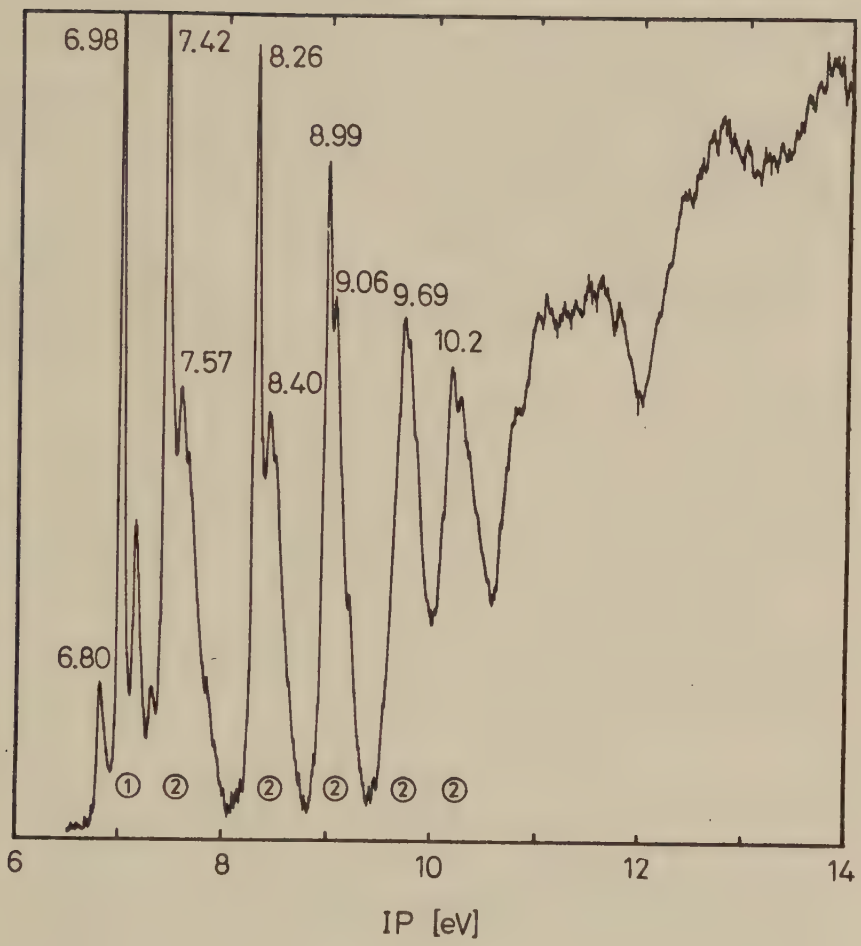
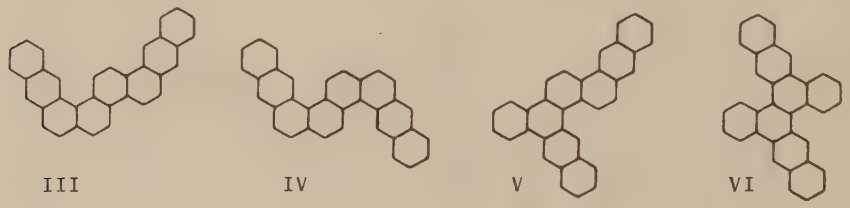


Abbildung 21. Photoelektronen-Spektrum (380°C) von Tetraphenо-(4'.3',3.4)-tetraphen. Die schwache Bande bei 6.80eV rührt von dem als Verunreinigung enthaltenen 2.3-Benzo-naphtho-(2'.3',8.9)-picen her. Die eingekreisten Zahlen geben die Anzahl der zugrundeliegenden Orbitale an.

Kohlenstoffatome enthalten (11 beobachtbare Ionisationspotentiale bis 10.5eV[42]). Das erste Ionisationspotential, IP_1=6.98eV, schließt jedoch den Clarschen Strukturvorschlag definitiv aus, da der Na-

phthotetracen-Chromophor - enthalten in I - Anlaß zu einer Bande bei 6.80eV geben würde (zum Vergleich: das IP_1 von Naphtho-(2'.1', 1.2)-tetracen beträgt 6.83eV).

Vorausgesetzt, das o-Toluylchlorid griff verschiedene Naphthalin-Seiten des Chrysens an, und das Chrysen-Gerüst isomerisiert bei der Elbs-Pyrolyse nicht, so sind neben II folgende Alternativen denkbar:



III IV V VI

Diese können auf Grund des PE-Spektrums ausgeschlossen werden, da sie nichtplanare 3.4-Benzophenanthren-Einheiten enthalten, welche das PE-Spektrum diffuser machen würden. Weiterhin ist VI bekannt;[43] dessen PE-Spektrum hat keinerlei Ähnlichkeit mit dem der Abbildung 21. Letztlich stimmen die mithilfe eines modifizierten Hückel-Verfahrens[30] berechneten Ionisationspotentiale für den Vorschlag II besser mit den experimentellen Daten überein als es für die Alternativen III bis VI der Fall ist.

Einen entscheidenden Hinweis für die Strukturaufklärung lieferte die kinetische Vermessung der Addition an MSA. Auf Grund der in den Abschnitten 2.1.4 und 2.1.13 dargelegten Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen lassen sich die k2-Werte für I bis VI mit einiger Zuverläßigkeit abschätzen. Für das 2.3-Benzo-naphtho-(2'.3',8.9)-picen I wird der k2-Wert mithilfe der Korrelation des Abschnittes 2.1.4 zu etwa $33000 \cdot 10^{-6}$ l/molsec vorhergesagt, die Alternativen II bis VI sollten sich in ihrer Reaktivität nicht allzusehr unterscheiden, jedoch wesentlich weniger reaktiv sein ($k2 \approx 200 \cdot 10^{-6}$ l/molsec) als I. Experimentell wird der k2-Wert zu $844 \cdot 10^{-6}$ l/molsec (415nm) ermittelt: I kann somit nicht als Hauptkomponente vorliegen. Eine weitere wichtige Information ergibt sich aus dem nach der Abreaktion des Kohlenwasserstoffs aufgenommenem UV-Spektrum. Die Bandenlagen bei 406, 378 und 360nm (vgl. auch Abschnitt 4.3.2) weisen einwandfrei auf 2.3-Benzopicen (405.5, 383, 363nm) als zurückbleibenden Chromophor hin. Nach genügend

langer Wartezeit ist auch dieses abreagiert und es werden die typischen Bandenlagen des Chrysens sichtbar: 362, 347nm (ein Beweis, daß das Chrysen-Gerüst auch während der Elbs-Pyrolyse intakt blieb). Somit kommen also die Strukturen IV und VI offenbar auch nicht mehr in Frage, da sie das 2.3-Benzopicen-Gerüst nicht enthalten. Auch V scheidet aus, da MSA bei dieser Verbindung zunächst den rechten oberen Anthracen-Ast angreift, wobei ein 1.2, 5.6-Dibenzotetraphen-Chromophor mit deutlich verschiedenem UV-Spektrum zurückbleibt. Zwischen II und III kann nur noch mithilfe der PE-Spektroskopie entschieden werden; wie oben ausgeführt, fällt die Entscheidung zugunsten des Tetrapheno-(4'.3',3.4)-tetraphen (II) aus.

In einer Veröffentlichung, die mir erst nach Abschluß der obigen Arbeiten zur Kenntnis kam, beschreibt Zander[44] eine andersartige, aber eindeutige Synthese von II ausgehend von 1,5-Divinylnaphthalin und Naphthochinon.

II

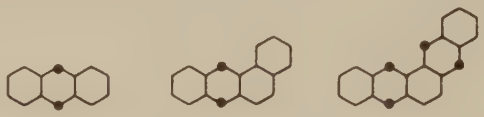
Von den beiden Banden bei 473 und 443nm abgesehen, die von einer Verunreinigung herrühren, erwiesen sich die UV-Spektren der beiden Substanzproben als identisch; das gleiche gilt für die IR-Spektren.

Welche Struktur hat nun die bei 473 und 443nm absorbierende Verunreinigung? Einen weiteren Hinweis ergibt die schwache Bande bei 6.80eV im PE-Spektrum, ein Wert, der auf das Vorhandensein eines Naptho-(2'.3',1.2)-tetracen-Gerüsts schließen läßt, und daher den Vorschlag I unterstützt. Doch erst die kinetische Vermessung der Diels-Alder-Addition an MSA bei 443nm bringt Evidenz. Die Geschwindigkeitskonstante wird zu $k2=26600 \cdot 10^{-6}$ l/molsec ermittelt, ein Wert, der gut mit dem oben für das 2.3-Benzo-naphtho-(2'.3', 8.9)-picen geschätzten übereinstimmt. Somit liegt das von Clar erwartete Produkt nur als Verunreinigung vor; die Banden bei 473 und 443nm in Abbildung 20 sind die ersten beiden Vibrationskomponenten der p-Bande von I (Naphtho-(2'.1',1.2)-tetracen: 475 und 445nm).

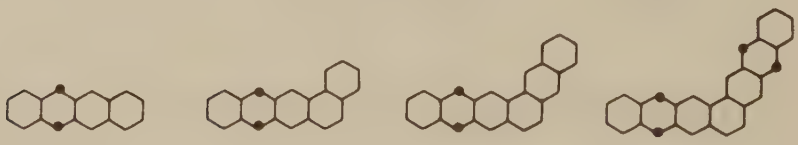
Eine weitere bei 523nm absorbierende Verunreinigung ist nur im Promille-Bereich in der Clarschen Probe vorhanden. Es handelt sich um das Tetraceno-(2'.1',1.2)-tetracen.

2.2.4 Qualitative Gesetzmäßigkeiten. Ableitung geschlossener Formeln für den Structure Count

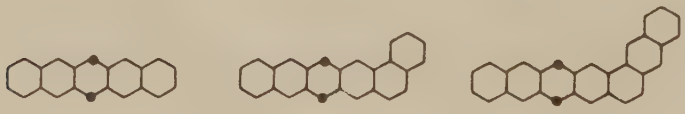
Wird ein Benzo-Rest an ein gegebenes Acen angulär anelliert, so wird die Benzoidität erhöht, da ein neues Sextett generiert wird: es resultiert eine verminderte Reaktivität. Wie die untenstehenden Reihen zeigen, reduzieren Naphtho- oder gar Anthraceno-Reste die Reaktivität noch wirksamer. Minimale Reaktivität ist erreicht, wenn - wie beim Pentaphen oder Heptaphen - beide Äste die gleiche Länge haben (statistische Faktoren sind berücksichtigt).



$10^6 k2$	2270	136	33.1
$\sum E^{(2)}$	-0.1506	-0.1466	-0.1451
SC_P/SC_R	4/4	6/7	8/10



$10^6 k2$	47100	17000	6670	4660
$\sum E^{(2)}$	-0.1541	-0.1533	-0.1525	-0.1525
SC_P/SC_R	6/5	10/9	14/13	18/17



$10^6 k2$	1640000	447000	234000
$\sum E^{(2)}$	-0.1576	-0.1570	-0.1563
SC_P/SC_R	9/6	15/11	21/16

Die Trends werden durch die totalen Stabilisierungsenergien, $\sum E^{(2)}$, und die Structure-Count-Verhältnisse, SC_P/SC_R, richtig wiedergegeben.

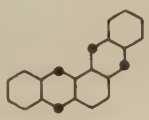
Für das Structure-Count-Verhältnis können sogar geschlossene Formeln abgeleitet werden. Für den Ausgangs-Kohlenwasserstoff wird SC_R=mn+1 gefunden, wobei m und n ($m \geq n$) die Anzahl der Ringe der beiden Äste darstellen; so ist zum Beispiel für Hexaphen m=4 und n=3. SC_P ergibt sich aus dem Produkt des SC der linken Addukt-Hälfte SC=m/2 für gerade m, (m+1)/2 für ungerade m und dem SC der rechten Addukt-Hälfte SC=(mn+2)/2 für gerade m und SC=(mn-n+2)/2 für ungerade m. Somit errechnen sich schließlich die Structure-Count-Verhältnisse wie folgt:

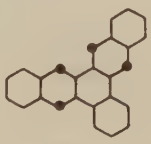
$$SC_P/SC_R = 1/4(m^2n+2m)/(mn+1) \qquad \text{für gerade m,}$$

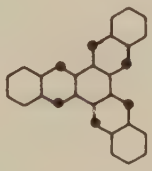
$$SC_P/SC_R = 1/4(m^2n+2m-n+2)/(mn+1) \qquad \text{für ungerade m.}$$

Interessanterweise konvergieren die Structure-Count-Verhältnisse für große m gegen die der Acene mit demgleichen m - eine Folge der schon früher beleuchteten Tatsache, daß sich Acene mit immer grösser werdender Länge immer weniger von ihren Benzologen und somit auch Naphthologen und Anthracenologen unterscheiden (vgl. Abs. 2.1.16).

Benzo-Anellierung eines Phens in Richtung eines Starphens generiert wiederum ein neues Sextett, so daß die Reaktivität noch weiter absinken sollte. Das ist auch der Fall, wie untensetehende Reihe zeigt:

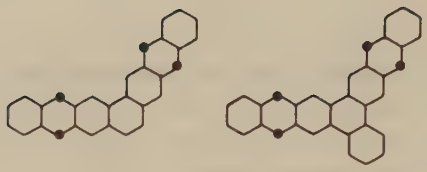






$10^6 k2$	33.1	30.1	19.5
$\sum E^{(2)}$	-0.1541	-0.1436	-0.1428
SC_P/SC_R	8/10	14/19	20/28

Analoge Ergebnisse werden in der Reihe beginnend mit Heptaphen erhalten:



$10^6 k2$	4660	3970
$\sum E^{(2)}$	-0.1525	-0.1524
SC_P/SC_R	18/17	34/33

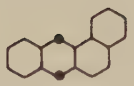
Wiederum können geschlossene Formeln für das Structure-Count-Verhältnis abgeleitet werden. Für ein gegebenes Starphen mit drei Ästen der Länge m, n und o, wobei $m \geq n \geq o$, ergibt sich $SC_R = mno+1$ (so ist zum Beipiel für 7.8-Benzoheptaphen $SC_R = 33$, da m=n=4 und o=2). Der Structure Count des Addukts beträgt dann $SC_P = m/2(m/2 \cdot no+1)$ für gerade m und $SC_P = ((m+1)/2)((m-1)/2 \cdot no+1)$ für ungerade m. Schließlich werden folgende Formeln für SC_P/SC_R erhalten:

$$SC_P/SC_R = 1/4(m^2no+2m)/(mno+1) \qquad \text{für gerade m,}$$

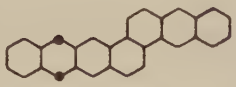
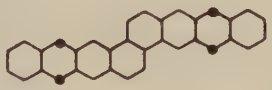
$$SC_P/SC_R = 1/4(m^2no+2m-no+2)/(mno+1) \qquad \text{für ungerade m.}$$

Ebenso wie bei den Phenen konvergieren die Structure-Count-Verhältnisse der Starphene gegen die der zugrundeliegenden Acene mit gleichem m. Die obigen Ausdrücke vereinfachen sich zu denen der Phene, wenn o=1, zu denen der 1.2,3.4-Dibenzacene, wenn n=o=2, der 1.2-Benzacene, wenn n=2 und o=1 und schließlich zu denen der Acene, wenn n=o=1.

Ein gänzlich anderer Anellierungstyp wird erhalten, wenn die Naphtho-, Anthraceno- oder Tetraceno-Reste parallel zum zugrundeliegenden Acen-Ast verlaufen: die "Acenoacen-artige"-Anellierung. Kinetische Daten zweier verschiedener Anellierungsreihen mit zwei Ästen der Länge m und n, wobei $m \geq n$, sind untenstehend aufgeführt. Hier erhöht sich die Reaktivität mit zunehmender Länge des Seitenastes; mit größer werdendem m wird sukzessive die Reaktivität des zugrundeliegenden Acens angestrebt. Die Acenoacene sind somit deutlich reaktiver als die Phene mit gleicher Ringanzahl:



$10^6 k2$	136	383	530
$\sum E^{(2)}$	-0.1466	-0.1484	-0.1491
SC_P/SC_R	6/7	10/11	14/15

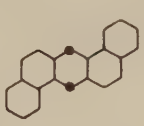
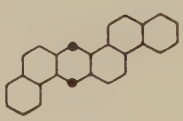
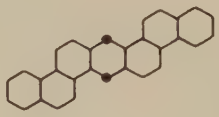
$10^6 k2$	17000	25500	24800	28900
$\sum E^{(2)}$	-0.1533	-0.1539	-0.1545	-0.1547
SC_P/SC_R	10/9	16/14	22/19	28/24

Die beiden mittleren Glieder der unteren Reihe haben im Rahmen der Meßgenauigkeit identische k2-Werte. Die Clarsche Sextett-Theorie reproduziert die obigen Trends ebenfalls, unterscheidet jedoch nicht zwischen den Phenen und den Acenoacenen (die jeweiligen Kohlenwasserstoff-Paare mit gleicher Ring- und Sextett-Anzahl haben unterschiedliche Diels-Alder-Reaktivität). Die beiden Reaktivitätsindices stellen diesen Unterschied klar heraus.

Geschlossene Ausdrücke für den Structure Count des Edukts und des Produkts sind leicht erhältlich. Für den Ausgangs-Kohlenwasserstoff gilt $SC_R = mn+m+n$. Das Addukt hat einen SC_P von $1/4(m^2n+m^2+2mn)$ für gerade m und einen von $1/4(m^2n+m^2+2mn+n-1)$ für ungerade m (diese Ausdrücke gelten nur für $n \geq 1$). Wie schon für die anderen vorgestellten Reihen konvergieren die Structure-Count-Verhältnisse für große Werte von m gegen die der entsprechenden zugrundeliegenden Acene.

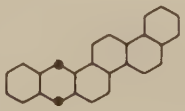
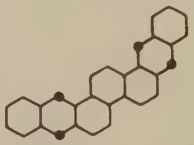
Acenoacenartige Anellierung ist nicht nur auf einen Seitenast beschränkt. Ebenso wird eine homologe Reihe erhalten, wenn 1.2,5.6-Dibenzanthracen zunehmend an seinen beiden Seitenästen in "Diacenoacen"-artiger Weise Benzo-anelliert wird. Wie erwartet, erhöht sich der k2-Wert beim Übergang zum 3.4,8.9-Dibenzotetraphen, und zwar um den Faktor 2.7. Nahezu um den selben Faktor

steigt die Reaktivität bei Benzo-Anellierung am zweiten Ast weiter an:

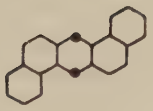
$10^6 k2$	10.4	28.1	64.0
$\sum E^{(2)}$	-0.1440	-0.1451	-0.1464
SC_P/SC_R	9/12	15/19	25/27

Abgesehen vom Aufdecken homologer Reihen, in denen sich die Reaktivität der verglichenen Kohlenwasserstoffe stetig in eine Richtung ändert, sollte der Gang der experimentell beobachteten k2-Werte auch das Erkennen von Partialstrukturen erlauben. So liefern sowohl die Störungstheorie 2.Ordnung als auch die Herndonsche Structure-Count-Methode praktisch identische Reaktivitätsindices für die drei unten aufgeführten Kohlenwasserstoffe, was bedeutet, daß für die Reaktivität hier das Auftreten einer Partialstruktur - nämlich des 3.4-Benzotetraphens - maßgeblich ist.

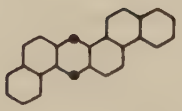



$10^6 k2$	383	277	211
$\sum E^{(2)}$	-0.1484	-0.1485	-0.1484
SC_P/SC_R	10/11	16/18	22/25

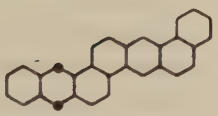
Derartige Regelmäßigkeiten finden sich auch in komplizierter gebauten cata-kondensierten Kohlenwasserstoffen. Wie schon gezeigt, reduziert sich der k2-Wert von Tetraphen um den Faktor 13.1, wenn ein Benzo-Rest in anti-Stellung anelliert wird. Das Gerüst des resultierenden 1.2,5.6-Dibenzanthracens tritt auch in den drei nachstehenden Kohlenwasserstoffen auf. Die korrespondierenden "Tetraphene" reagieren erstaunlicherweise alle innerhalb der Fehlergrenze um denselben Faktor (≈14.0) schneller als die entsprechenden "1.2,5.6-Dibenzanthracene":

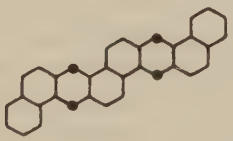


$10^6 k_2$	136	10.4	(Faktor von 13.1)
$\sum E^{(2)}$	-0.1466	-0.1440	
SC_P/SC_R	6/7	9/12	

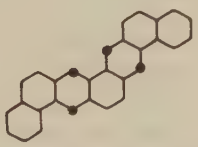


$10^6 k_2$	383	28.1	(Faktor von 13.1)
$\sum E^{(2)}$	-0.1484	-0.1451	
SC_P/SC_R	10/11	15/19	





$10^6 k_2$	475	32.8	(Faktor von 14.5)
$\sum E^{(2)}$	-0.1494	-0.1455	
SC_P/SC_R	24/26	36/45	



$10^6 k_2$	55.1	4.05	(Faktor von 13.6)
$\sum E^{(2)}$	-0.1463	-0.1433	
SC_P/SC_R	14/17	21/29	

Einmal mehr wird deutlich, daß die Geschwindigkeitskonstanten einem durchsichtigen Muster folgen, und daß sterische Faktoren - wenn überhaupt - nur eine untergeordnete Rolle spielen.

2.2.5 Theoretische Korrelationen

Die linearen Regressionen der 6+logk2-Werte (unter Berücksichtigung des statistischen Faktors) gegen die in Kapitel 2.1 vorgestellten Reaktivitätsindices für die Acene, Phene und Starphene (zusammen 50 Verbindungen) liefern im wesentlichen dieselben qualitativen Ergebnisse wie für die Acene allein, von einer leichten Veränderung der Standardabweichung abgesehen. Stellvertretend sollen daher hier und bei Besprechung der übrigen Substanzklassen nur jeweils die Ergebnisse des Brownschen Para-Lokalisierungs-Konzepts, der Störungstheorie 2.Ordnung und der Structure-Count-Methode diskutiert werden.

Die mit diesen Modellen erhaltenen Reaktivitätsindices liefern für die vorliegenden 50 Kohlenwasserstoffe folgende Standardabweichungen:

Para-Lokalisierungsenergien P	0.360
Totale Stabilisierungsenergien $\sum E^{(2)}$	0.278
Structure-Count-Indices $\ln(SC_P/SC_R)$	0.227

Nach Aussage des F-Tests (48 Freiheitsgrade, 95% Sicherheit) ist das Para-Lokalisierungs-Konzept signifikant schlechter als die anderen beiden Methoden. Erwähnenswert ist die ausgezeichnete Standardabweichung der Structure-Count-Methode, obwohl ihre Indices relativ leicht - oft nur mithilfe einfacher Abzählregeln[32] - zu erhalten sind.

Die Regressionen der 6+logk2-Werte gegen die Para-Lokalisierungsenergien, die totalen Stabilisierungsenergien und gegen die Structure-Count-Indices sind in den Abbildungen 22 bis 24 dargestellt, ihre numerischen Werte sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Eine genauere Untersuchung der Korrelationen zeigt, daß Kohlenwasserstoffe wie Tribenzotetracen oder Tetrabenzoheptaphen deutlich schneller reagieren als von den theoretischen Konzepten vorhergesagt wird. Die mögliche Ursache könnte die Aufhebung strikter Regioselektivität für diese beiden Verbindungen sein. Mit anderen Worten: die Annahme ganzzahliger statistischer Faktoren (eins für Tribenzotetracen, zwei für Tetrabenzoheptaphen) ist nicht gerechtfertigt. Mithilfe der Structure-Count-Korrelation der Abbildung 24 ergeben sich folgende Geschwindigkeitskonstanten für die mit Pfeilen gekennzeichneten meso-Positionen:

Tabelle 7 . Para-Lokalisierungsenergien, totale Stabilisierungsenergien $\sum E^{(2)}$ und Structure-Count-Verhältnisse SC_P/SC_R für die jeweils reaktivsten meso-Positionen der Phene und Starphene

Kohlenwasserstoff	P (β)	$\sum E^{(2)}(\beta^2)$	SC_P/SC_R
3.4-Benzotetraphen	-3.3907	-0.1484	10/11
3.4,8.9-Dibenzotetraphen	-3.4894	-0.1451	15/19
3.4-Benzo-naphtho-(1".2",8.9)-tetraphen	-3.4586	-0.1464	25/30
3.4,8.9,10.11-Tribenzotetraphen	-3.5603	-0.1425	25/35
Dinaphtho-(2'.1',1.2);(2".1",5.6)-anthracen	-3.4638	-0.1464	25/30
Pentaphen	-3.4490	-0.1451	8/10
3.4-Benzopentaphen	-3.4378	-0.1463	14/17
3.4,9.10-Dibenzopentaphen	-3.5320	-0.1433	21/29
1.2,5.6-Dibenzotetraphen	-3.4702	-0.1458	16/20
6.7-Benzopentaphen	-3.5130	-0.1436	14/19
Naphtho-(2'.3',6.7)-pentaphen	-3.5276	-0.1428	20/28
Naphtho-(2'.3',3.4)-pentaphen	-3.4337	-0.1466	20/24
Anthraceno-(2'.1',1.2)-anthracen	-3.3827	-0.1491	14/15
Anthraceno-(2'.1',8.9)-tetraphen	-3.3862	-0.1494	24/26
Tetrapheno-(9'.8',8.9)-tetraphen	-3.4853	-0.1455	36/45
Tetrapheno-(6'.5',5.6)-tetraphen	-3.4528	-0.1469	40/48
2.3-Benzopicen	-3.4001	-0.1485	16/18
2.3,8.9-Dibenzopicen	-3.4036	-0.1484	22/25
Tetrapheno-(4'3',3.4)-tetraphen	-3.3962	-0.1489	36/40
Hexaphen	-3.2893	-0.1525	14/13
Heptaphen	-3.2945	-0.1525	18/17
7.8-Benzoheptaphen	-3.3061	-0.1524	34/33
1.2,3.4,11.12,13.14-Tetrabenzo-heptaphen	-3.4374	-0.1468	153/185
Naphtho-(2'.1',1.2)-tetracen	-3.2691	-0.1539	16/14
2.3-Benzo-naphtho-(2'.3',8.9)-picen	-3.2740	-0.1540	36/32
Anthraceno-(2'.1',1.2)-tetracen	-3.2666	-0.1545	22/19
Tetraceno-(2'.1',1.2)-tetracen	-3.2658	-0.1547	28/24
1.2-Benzo-phenanthreno-(9".10",3.4)-tetracen	-3.2870	-0.1539	48/44
Naphtho-(2'.3',1.2)-pentacen	-3.2232	-0.1563	21/16

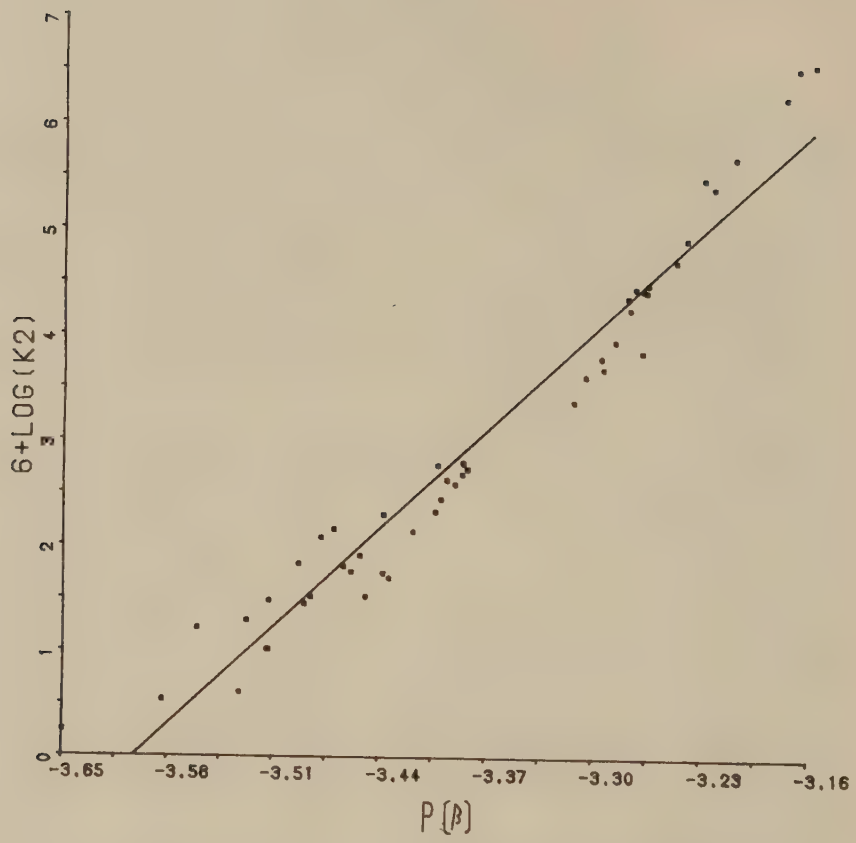
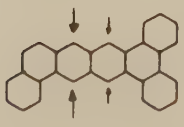
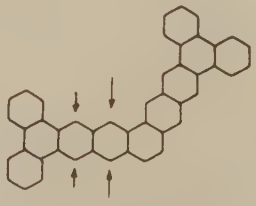


Abbildung 22. Regression der 6+logk2-Werte gegen die Paralokasierungsenergien P (statistischer Faktor ist berücksichtigt). Kleinste-Quadrate-Gleichung: 6+logk2 = 47.97 + 13.32 P. 50 Wertepaare.





SC_P/SC_R	27/30	25/30	150/185	153/185
$10^6 k2_{calc}$	381	110	70.6	97.2

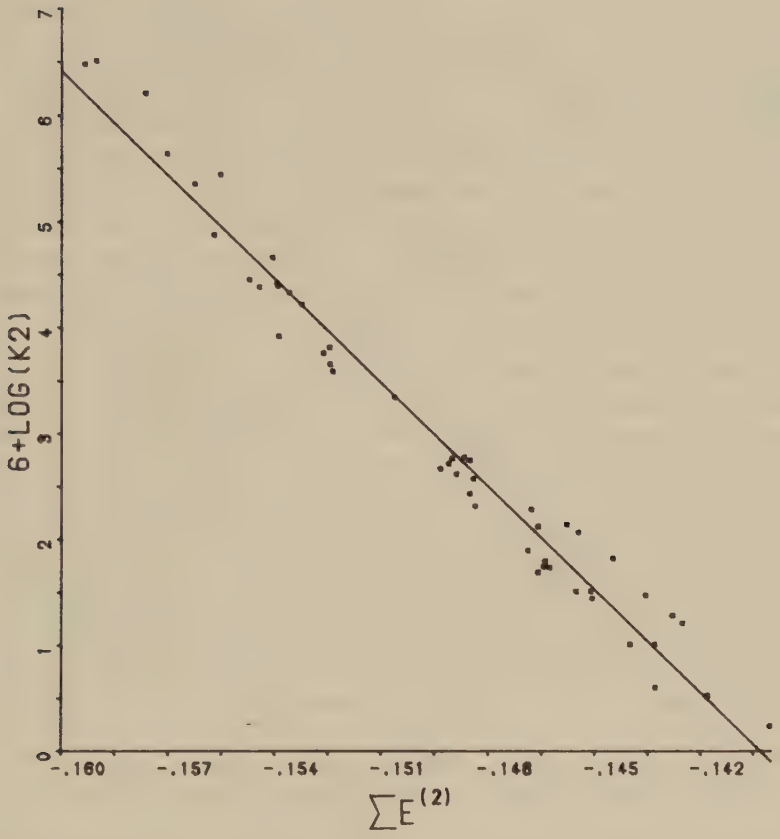


Abbildung 23. Regression der 6+logk2-Werte gegen die totalen Stabilisierungsenergien $\sum E^{(2)}$ (statistischer Faktor ist berücksichtigt). Kleinste-Quadrate-Gleichung: 6+logk2 = -45.63 - 325.31 $\sum E^{(2)}$. 50 Wertepaare.

Die von diesen Geschwindigkeitskonstanten abgeleiteten statistischen Faktoren betragen 1.29 für das Tribenzotetracen und 3.45 (statt 2) für das Tetrabenzoheptaphen.

Diese Komplikation sollte zum einen bei Systemen auftreten, die Tribenzotetracen inkorporiert enthalten - wie eben das Tetrabenzoheptaphen. Zum anderen weisen die theoretischen Korrelationen darauf hin, daß Verbindungen mit langen Acen-Ästen wie

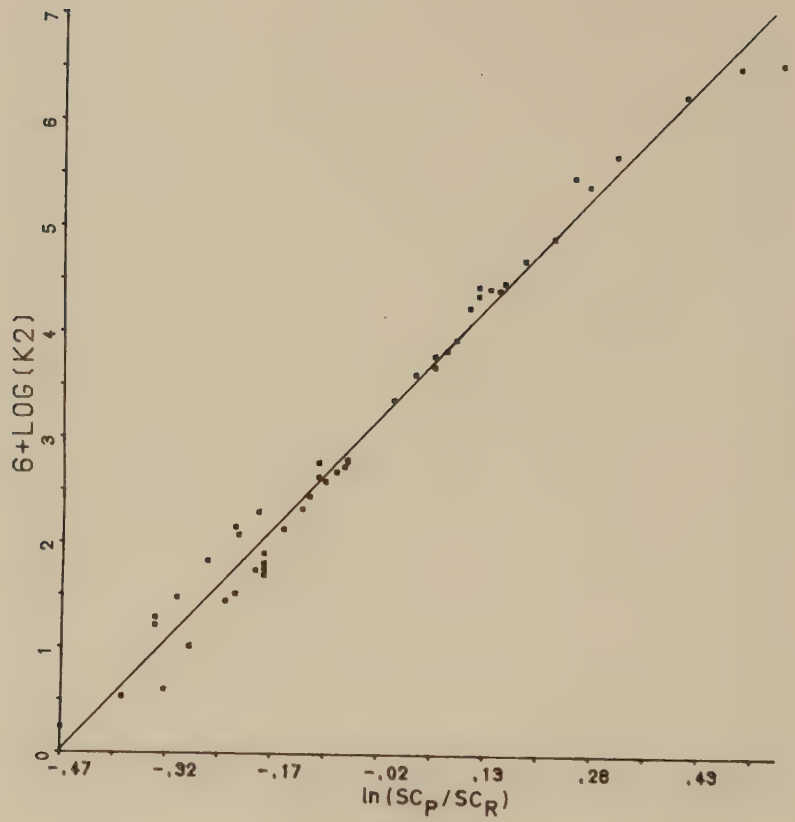


Abbildung 24. Regression der 6+logk2-Werte gegen die Structure-Count-Indices $\ln(SC_P/SC_R)$ (statistischer Faktor ist berücksichtigt). Kleinste-Quadrate-Gleichung: $6+\log k2 = 3.319 + 7.010\ \ln(SC_P/SC_R)$. 50 Wertepaare.

zum Beispiel 1.2-Benzohexacen einen teilweisen Verlust ihrer Regioselektivität erleiden sollten.

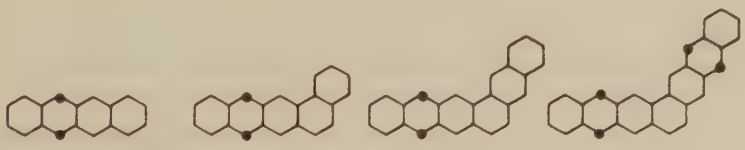
2.2.6 Empirische Korrelationen

In Abschnitt 2.1.12 wurde gezeigt, daß die Geschwindigkeitskonstanten 2.Ordnung mäßig mit $\Delta IP=IP_2-IP_1$ korrelieren, befriedigend jedoch mit $0.347IP_2-0.653IP_1$. Inwieweit gilt diese Korrelation

auch für die Phene und Starphene?

Die Korrelation der 6+logk2-Werte der Phene und Starphene mit $0.347IP_1-0.653IP_2$ ist wesentlich schlechter als die entsprechende in Abschnitt 2.1.12 vorgestellte Korrelation für die Acene und ihre Benzologen. Besonders auffallend ist das Abweichen von Kohlenwasserstoffen mit Acenästen derselben Länge, wie Heptaphen, von der Regressionsgerade. Da zwischen den UV- und PE-Daten eine direkte physikalische Relation besteht,[19] werden analoge Ergebnisse auch erhalten, wenn die 6+logk2-Werte der Phene und Starphene mit den Energien der p- und β-Bande korreliert werden.

Obwohl es offensichtlich ist, daß die Photoelektronen-Daten keine generelle Lösung des Reaktivitätsproblems bieten, lassen sie doch einige nützliche Einblicke in die Beziehung zwischen Struktur und Reaktivität zu. Das ist eine Folge der Tatsache, daß die beiden kritischen Ionisationspotentiale, IP_1 und IP_2, mit genügender Genauigkeit entweder mithilfe einfacher Additivitätsregeln[19] für die lineare bzw. anguläre Anellierung oder aber aus den Ionisationspotentialen der Basissegmente abgeleitet werden können.[45] Zum Beispiel liegt das IP_1 der untenstehenden Serie von Kohlenwasserstoffen nahe beim entsprechenden Wert des längsten vorkommenden linearen Chromophors, der hier vom Tetracen-Typ ist.



10^6k2	47100	16950	6670	4660
IP_1	6.97	6.96	6.92	6.89
IP_2	8.41	7.92	7.39	6.89
ΔIP	1.44	0.96	0.47	0.00

Das zweite Ionisationspotential leitet sich jeweils vom zweiten Ast ab, welcher vom Benzol-, Naphthalin-, Anthracen- oder Tetracen-Typ ist. Die Folge ist eine sukzessive Verkleinerung des IP_2 beim Übergang vom Tetracen zum Heptaphen, bei dem schließlich das IP_2 mit dem IP_1 koinzidiert. Als ein Ergebnis der kleiner werdenden ΔIP-Werte verringert sich die Geschwindigkeitskonstante um einen Faktor von 10.

Sind Photoelektronen-Spektren nicht erhältlich, so können ganz analoge Schlüsse aus den UV-Spektren gezogen werden. Für die oben aufgeführte Serie von Verbindungen sind in Abbildung 25 die Energien der drei Haupt-UV-Banden sowie die mit ihnen in Beziehung stehenden beiden ersten Ionisationspotentiale miteinander korreliert.

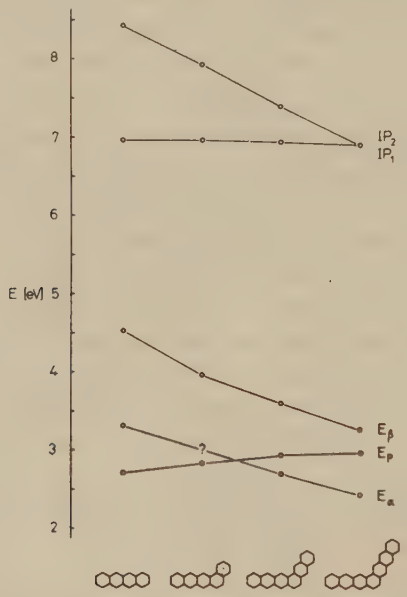
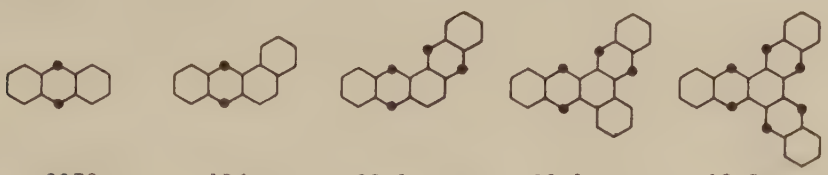


Abbildung 25 . Korrelations-Diagramm, das den Effekt der angulären Anellierung auf die UV-Banden-Energien und ersten beiden Ionisationspotentialen des Tetracens zeigt.

Wie auch das erste Ionisationspotential, so ändert sich auch die Energie der p-Bande innerhalb der Serie nur unbedeutend. Aufgrund der zunehmenden Molekülgröße nimmt jedoch $\overline{IP}=1/2(IP_1+IP_2)$ ab, so daß die α- und β-Banden-Energien abgesenkt werden. Als Folge überkreuzen sich die α- und p-Bande zwischen dem zweiten und dritten Glied der Serie. Somit gibt sich die hohe Reaktivität des Tetracens im UV-Spektrum dadurch zu erkennen, daß die p-Bande die erste beobachtbare ist; beim weniger reaktiven Heptaphen liegt jedoch die α-Bande vor der p-Bande. Ebenso kann die

Differenz in der β- und p-Banden-Energie als Indikator der Reaktivität betrachtet werden.

Eine gleichermaßen instruktive Anellierungsreihe beginnt mit Anthracen:



$10^6 k2$	2270	136	33.1	30.1	19.5
IP_1	7.41	7.41	7.27	7.36	7.35
IP_2	8.54	8.04	7.39	7.57	7.35
ΔIP	1.13	0.63	0.12	0.21	0.00

Die Trends der ersten beiden Ionisationspotentiale können wie oben analysiert werden. Die drastische Reduktion des ΔIP beim Übergang vom Anthracen zum Pentaphen mit zwei Ästen gleicher Länge spiegelt sich in der Abnahme von k2 um fast zwei Zehnerpotenzen wieder. Die Anellierung in der dritten Richtung erniedrigt zwar IP_3, läßt aber IP_1 und IP_2 fast unverändert (und somit auch das ΔIP), so daß der k2-Wert von nun an ungefähr konstant bleibt.

Diese Beispiele sprechen einmal mehr aus,[19] daß Kohlenwasserstoffe mit großem ΔIP (im UV-Spektrum liegt die p-Bande vor der α-Bande) eine große Diels-Alder-Reaktivität aufweisen, während solche mit kleinem oder verschwindendem ΔIP (α-Bande vor der p-Bande) wenig reaktiv oder gar inert sind.

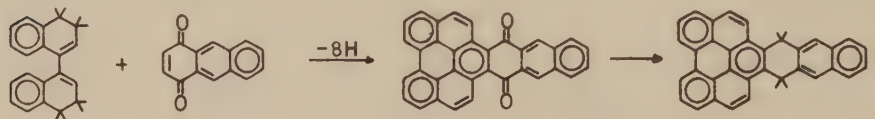
ΔIP=0 wird hauptsächlich bei Verbindungen trigonaler (Triphenylen, Naphtho-(2'.3',6.7)-pentaphen) oder hexagonaler (Benzol) Symmetrie gefunden. Die erstaunliche chemische Stabilität hochsymmetrischer Verbindungen steht sicherlich mit dieser Tatsache in Zusammenhang.

Wie auch schon für die Acene und ihre Benzologen nachgewiesen, scheint das Produkt aus Phosphoreszenzhalblebensdauer $\tau_{1/2}$ und $10^6 k2$ einigermaßen konstant zu sein. Zur Überprüfung liegen jedoch bis jetzt nur wenige Daten[46] vor. Für Pentaphen ($\tau_{1/2}$=0.5sec), Naphtho-(2'.3',6.7)-pentaphen (0.5sec) und Tetrapheno-(6'.5',5.6)-tetraphen (0.1sec) resultiert das Produkt $10^6 k2 \cdot \tau_{1/2}$ zu 17, 10 bzw. 8 (statistischer Faktor ist berücksichtigt).

2.3 Perylene und Coronene

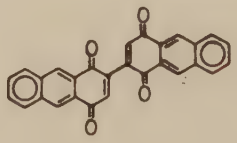
2.3.1 Versuch der Synthese von Tetraceno-(1'.4',1.12)-perylen

Das bei der Addition von 1,4-Anthrachinon an Bisdialin entstehende Chinon (I) sollte leicht durch Reduktion in die Dihydro-Vorstufe des Tetraceno-(1'.4',1.12)-perylens (II) zu überführen sein.



I II

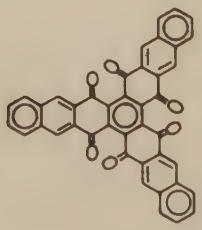
Die im präparativen Teil (Abschnitt 4.6.5) beschriebenen Versuche zur Addition von 1,4-Anthrachinon an Bisdialin können jedoch dahingehend verallgemeinert werden, daß bis 120°C unter verschiedenen Bedingungen (Verhältnis der einzusetzenden Komponenten, mit und ohne Dehydrierungsmittel, Lösungsmittel, Reaktionsdauer) keine nachweisbare Reaktion eintritt. Bei höherer Temperatur wurden je nach Reaktionsbedingungen entweder das Dimere des 1,4-Anthrachinons (Schmelze, 160°C) in äußerst kleiner Ausbeute erhal-



Struktur nicht sicher

III

ten, bzw. in Nitrobenzol als Lösungsmittel (Rückflußbedingungen) das Trimere (IV) in gerade noch nachweisbaren Mengen isoliert.

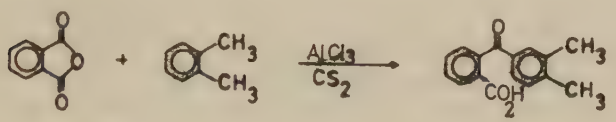


IV

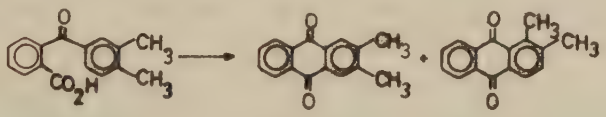
2.3.2 Synthese von Tetraceno-(2'.3',1.2)-coronen

Die Synthese von Tetraceno-(2'.3',1.2)-coronen zerfällt in zwei wesentliche Synthesefolgen: Erstens in die Darstellung des Synthons Anthracen-2,3-dicarbonsäureanhydrid und zweitens in dessen Umsetzung mit Coronen.

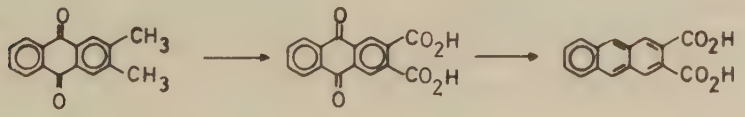
Die bekannte[47] Darstellung von Anthracen-2,3-dicarbonsäureanhydrid geht von o-Xylol und Phthalsäureanhydrid aus.



Das Friedel-Crafts-Produkt wird mit konz. Schwefelsäure zum 2,3-Dimethylanthrachinon cyclisiert. Als Nebenprodukt entstehen erhebliche Mengen von 1,2-Dimethylanthrachinon; die darauffolgende Isomerentrennung ist sehr zeitintensiv und führt zu großen Verlusten.

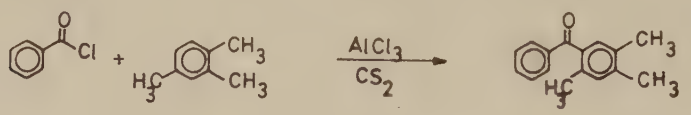


Nach Oxidation der beiden Methylgruppen mit verd. Salpetersäure unter Druck und dann mit wässrigem Kaliumpermanganat gelingt die Reduktion zur Anthracen-2,3-dicarbonsäure mit Zink in wässrigem Ammoniak.



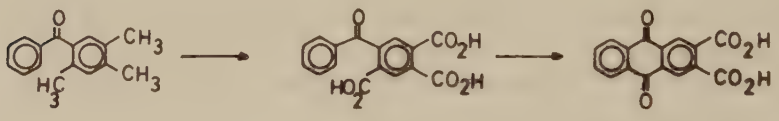
Die Dehydratisierung zum Anhydrid erfolgt mit Essigsäureanhydrid.

Da der Cyclisierungsschritt zu einem schwer trennbaren Isomerengemisch führt, wurde eine eindeutige und effizientere Synthese ausgearbeitet. Diese geht von Benzoylchlorid und Pseudo-Cumol aus. In ausgezeichneter Ausbeute (91%) wird das Friedel-Crafts-Produkt (I) isoliert.



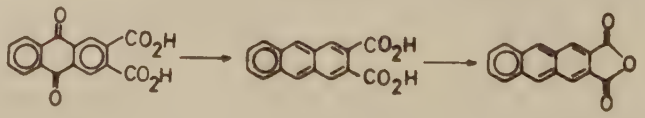
I

Nach Oxydation mit verd. Salpetersäure und dann mit Kaliumpermanganat in wässriger Lösung wird die Tricarbonsäure (II) erhalten (59% Ausbeute). Die Cyclisierung zum 2,3-Dicarboxy-anthrachinon (III) erfolgt auch hier erfolgreich mit konz. Schwefelsäure (74%).



I II III

Die Reduktion zur Anthracen-2,3-dicarbonsäure (IV) wird mit Zink in wässrigem Ammoniak erzielt (75%), deren Dehydratisierung mit Essigsäureanhydrid (57%).

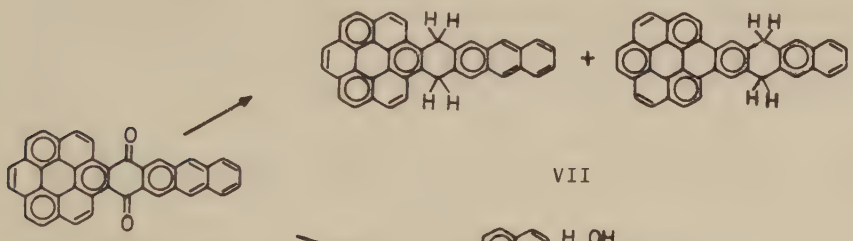


III IV V

Die Umsetzung des Anthracen-2,3-dicarbonsäureanhydrids(V) mit Coronen kann analog der Darstellung von Anthraceno-(2'.3',1.2)-coronen[48] erfolgen. Unter Friedel-Crafts-Bedingungen wird jedoch nicht die entsprechende Ketocarbonsäure, sondern gleich das Chinon (VI) isoliert (45% Ausbeute).

V VI

Die Reduktion des Chinons mit Zink in Pyridin/Eisessig führt nicht wie erwartet zum Tetranol (VIIa), sondern je nach Versuchsdauer (4 bzw. 8 Tage) entweder zum 1',4'-Dihydro-tetraceno-(2'.3',1.2)-coronen oder zu einem Gemisch des 1',4'- mit dem 5',12'-Dihydro-Isomeren (VII). Offensichtlich lagert sich die thermodynamisch instabile 1',4'-Dihydro-Verbindung unter dem Einfluß des Reaktionsmediums allmählich in die stabilere 5',12'-Dihydro-Verbindung um. Die Isomerisierung kann auch durch Sublimation des 1',4'-Dihydro-tetraceno-(2'.3',1.2)-coronens bei 400°C. im Hochvakuum erzielt werden.



VI

VII

VIIa

Die Dehydrierung zum Tetraceno-(2'.3',1.2)-coronen (VIII) gelingt mit aktiviertem Kupfer[49] in einer CO_2-Atmosphäre bei 400°C. Die erreichbaren Ausbeuten (2.5%) sind jedoch schlecht; gelegentlich wird als Pyrolyseprodukt Coronen isoliert.

VIII

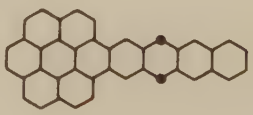
2.3.3 Experimentelle Ergebnisse. Regioselektivität

In Tabelle 8 sind die k2-Werte der Diels-Alder-Addition von MSA an Perylene und Coronene (91.5°C; 1,2,4-Trichlorbenzol), deren Logarithmen 6+logk2, sowie die den jeweils reaktivsten meso-Positionen entsprechenden Reaktivitätsindices, nämlich die Para-Lokalisierungsenergien P, die totalen Stabilisierungsenergien nach Störungstheorie 2.Ordnung $\sum E^{(2)}$ und schließlich die Structure-Count-Verhältnisse SC_P/SC_R aufgeführt.

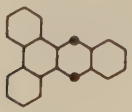
Soweit das Experiment (vgl. Abschnitt 4.3.3) eine klare Aussage zuläßt, addieren alle untersuchten Perylene bzw. Coronene regioselektiv, das heißt ausschließlich an die in den Strukturformeln durch volle Kreise gekennzeichneten meso-Positionen - wie auch von den theoretischen Konzepten vorhergesagt.

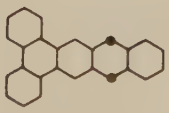
2.3.4 Vergleich mit den Acenen. Syn-Anti-Isomerie

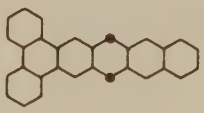
Analog wie es bei der endogenen Diels-Alder-Reaktivität cata-kondensierter Kohlenwasserstoffe der Fall ist, wird das kinetische Verhalten eines Perylens oder Coronens maßgeblich von dem Auftreten des längsten Acen-Astes gesteuert:



10^6k2	297	16800	430000
$\sum E^{(2)}$	-0.1478	-0.1545	-0.1570
SC_P/SC_R	40/48	68/62	102/76







10^6k2	67.4	5910	284000
$\sum E^{(2)}$	-0.1445	-0.1527	-0.1555
SC_P/SC_R	10/13	18/17	27/21

Tabelle 8. Geschwindigkeitskonstanten 2.Ordnung und ihre Logarithmen, Para-Lokalisierungsenergien P, totale Stabilisierungsenergien $\sum E^{(2)}$ und Structure-Count-Verhältnisse SC_P/SC_R für die jeweils reaktivsten meso-Positionen der Perylene und Coronene

Kohlenwasserstoff	$10^6 k2$ (l/molsec)	6+logk2	P (β)	$\sum E^{(2)}(\beta^2)$	SC_P/SC_R
Naphtho-(2'.3',2.3)-perylen	403	2.605	-3.4178	-0.1470	18/21
1.12-Benzo-naphtho-(2'.3',2.3)-perylen	84.8	1.928	-3.4845	-0.1455	28/36
1.12-Benzo-naphtho-(2'.3',4.5)-perylen	1090	3.037	-3.3823	-0.1494	28/30
1.12-Benzo-dinaphtho-(2'.3',2.3); (2".3",8.9)-perylen	1180	3.072	-3.3773	-0.1502	72/76
Anthraceno-(1'.4',1.12)-perylen	534	2.728	-3.4387	-0.1473	28/32
Tetranaphthopentacen	180	2.255	-3.5533	-0.1443	196/252
Naphtho-(2'.3',1.2)-coronen	297	2.473	-3.4557	-0.1478	40/48
Anthraceno-(2'.3',1.2)-coronen	16800	4.225	-3.2863	-0.1545	68/62
Tetraceno-(2'.3',1.2)-coronen	430000	5.633	-3.2195	-0.1570	102/76

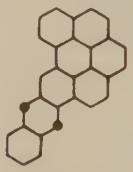
Wie obenstehende Gegenüberstellung zeigt, entsprechen die Aceno-(2'.3',1.2)-coronene in ihrer Reaktivität zunehmend den in ihnen inkorporierten Dibenzacenen. Die entsprechenden Reaktivitätsindices gleichen sich mehr und mehr an.

Wie hier an einem Beispiel gezeigt, sind die Aceno-(1'.4', 1.12)-perylene reaktiver als die von ihnen ableitbaren Aceno-(2'.3',1.2)-coronene, da sie ein Sextett weniger aufweisen.

$10^6 k2$	534	297
$\sum E^{(2)}$	-0.1473	-0.1478
SC_P/SC_R	28/32	40/48

Da bisher keine weiteren Aceno-(1'.4',1.12)-perylene bekannt sind, läßt sich dieser Befund vorerst nicht verallgemeinern.

Die Bedeutung der Anzahl aromatischer Sextette wird auch bei den beiden syn-anti-isomeren Benzonaphthoperylenen deutlich: Während das weniger reaktive 1.12-Benzo-naphtho-(2'.3',2.3)-perylen vier Sextette aufweist, können dem 1.12-Benzo-naphtho-(2'.3', 4.5)-perylen nur drei Sextette eingeschrieben werden:



$10^6 k2$	84.8	1090
$\sum E^{(2)}$	-0.1455	-0.1494
SC_P/SC_R	28/36	28/30

Im Einklang mit allen Theorien ist das rechte Isomere das reaktivere.

2.4 Pyrene

2.4.1 Experimentelle Ergebnisse. Regioselektivität

In Tabelle 9 sind die k2-Werte (91.5°C; 1,2,4-Trichlorbenzol), deren Logarithmen sowie die drei wichtigsten Reaktivitätsindices aufgeführt; die letzteren beziehen sich auf die aus der Struktur der Diels-Alder-Addukte ermittelten (vgl. Abschnitt 4.3.4) reaktivsten meso-Positionen, die in den Strukturformeln durch volle Kreise gekennzeichnet sind.

Im Einklang mit den experimentellen Beobachtungen sagen alle theoretischen Konzepte dieselben meso-Positionen als die reaktivsten voraus. Im Falle diffusen Addukt-UV-Spektrums ist die Regiochemie des betreffenden Pyrens experimentell nicht zu ermitteln; sie kann jedoch nach Maßgabe der Reaktivitätsindices oder durch Analogiebetrachtungen (siehe weiter unten) bestimmt werden.

2.4.2 Qualitative Trends. Ableitung geschlossener Formeln für den Structure-Count. Isokanonische Serien. Syn-Anti-Isomerie

Im folgenden sollen die Daten der Tabelle 9 auf der Basis der Clarschen Sextett-Theorie, der Störungstheorie 2.Ordnung und des Structure-Count-Modells eingehender diskutiert werden.

a) Anguläre Anellierung

Die Ankondensation eines Benzo-Restes an C1 und C2 des Pyrens ist nach Clar als anguläre Anellierung zu bezeichnen, da hierbei eine

Tabelle 9. Geschwindigkeitskonstanten 2.Ordnung und ihre Logarithmen, Para-Lokalisierungsenergien P, totale Stabilisierungsenergien $\sum E^{(2)}$ und Structure-Count-Verhältnisse SC_P/SC_R für die jeweils reaktivsten meso-Positionen der Pyrene

Kohlenwasserstoff	$10^6 k_2$ (1/molsec)	6+logk_2	P (β)	$\sum E^{(2)}(\beta^2)$	SC_P/SC_R
Naphtho-(2'.3',2.3)-pyren	61.1	1.786	-3.5004	-0.1446	12/16
1.2-Benzo-naphtho-(2'.3',6.7)-pyren	81.1	1.909	-3.4970	-0.1451	22/29
Anthraceno-(2'.3',1.2)-pyren	8030	3.905	-3.2996	-0.1530	22/21
1.2-Benzo-anthraceno-(2'.3',6.7)-pyren	8430	3.926	-3.2980	-0.1533	40/38
Tetraceno-(2'.3',1.2)-pyren	243000	5.386	-3.2341	-0.1557	33/26
Naphtho-(2'.3',3.4)-pyren	2400	3.380	-3.3579	-0.1503	12/12
Phenanthreno-(2'.3',3.4)-pyren	142	2.152	-3.4605	-0.1463	18/21
Anthraceno-(2'.3',3.4)-pyren	84600	4.927	-3.2627	-0.1549	18/15
Tetraceno-(2'.3',3.4)-pyren	1440000	6.158	-3.1943	-0.1581	27/18

Tabelle 9. Fortsetzung

Kohlenwasserstoff	$10^6 k2$ (1/molsec)	6+logk2	P (β)	$\sum E^{(2)}(\beta^2)$	SC_p/SC_R
1.2-Benzo-naphtho-(2".3",4.5)-pyren	1630	3.212	-3.3728	-0.1499	22/23
1.2-Benzo-anthraceno-(2".3",4.5)-pyren [a]	65800	4.818	-3.2663	-0.1549	34/29
1.2-Benzo-chryseno-(5".4",4.5)-pyren [a]	271	2.433	-3.4476	-0.1471	55/63
1.2-Benzo-chryseno-(4".5",4.5)-pyren [a]	295	2.470	-3.4457	-0.1474	55/63
1.2-Benzo-dinaphtho-(1".7",3.5); (2"'.3"',9.10)-tetracen [a]	287	2.458	-3.4413	-0.1474	55/63
1.2-Benzo-triphenyleno-(2".3",4.5)-pyren [a]	53.6	1.729	-3.5451	-0.1438	55/74
1.2,8.9-Dibenzo-dinaphtho-(1'.7', 3.5);(1".7",10.12)-pentacen [a]	782	2.893	-3.4320	-0.1477	121/132
1.2-Benzo-trinaphtho-(1".7",3.5); (7"'.1"',7.9);(1"".7"",10.12)-pentacen [a]	423	2.626	-3.4930	-0.1462	154/183

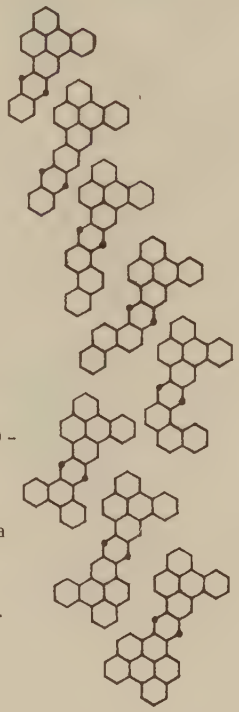
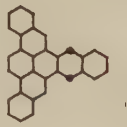
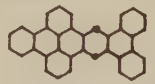


Tabelle 9. Fortsetzung

Kohlenwasserstoff	$10^6 k_2$ (l/molsec)	$6+\log k_2$	P (β)	$\sum F^{(2)}(\beta^2)$	SC_P/SC_R
1.2-Benzo-trinaphtho-(1".7",3.5); (2"'.1"',7.8);(1"".2"",9.10)-tetracen [a]	59.8	1.777	-3.5071	-0.1453	143/177
Dinaphtho-(2'3',1.2);(2".3",4.5)-pyren	1160	3.064	-3.3787	-0.1496	32/34
Dichryseno-(5'.4',1.2);(5".4",4.5)-pyren [a]	204	2.310	-3.4519	-0.1473	215/249
Dinaphtho-(2'.3',3.4);(2".3",9.10)-pyren	794	2.900	-3.3879	-0.1487	24/26
Dinaphtho-(2'.3',3.4);(2".3",8.9)-pyren	23700	4.375	-3.3401	-0.1516	24/22
Dianthraceno-(2'.3',3.4);(2".3", 9.10)-pyren	34400	4.537	-3.2767	-0.1542	48/42
3.4,9.10-Dibenzo-naphtho-(2'.3', 1.2)-pyren	673	2.828	-3.4436	-0.1472	28/34
3.4,6.7,9.10-Tribenzo-naphtho-(2"".3"",8.9)-pyren	408	2.611	-3.4430	-0.1475	54/65

Tabelle 9. Fortsetzung

Kohlenwasserstoff		$10^6 k_2$ (l/molsec)	6+logk2	P (β)	$\sum E^{(2)}(\beta^2)$	SC_P/SC_R
4.5,8.9-Dibenzo-naphtho-(2"'.3"', 1.2)-pyren		25.0	1.398	-3.5281	-0.1429	28/40
1.2-Benzo-dinaphtho-(2".3",4.5); (2"'.3"',8.9)-pyren		774	2.889	-3.3952	-0.1489	46/51
Naphtho-(2".3",4.5)-pyreno-(1'.2', 1.2)-pyren		1760	3.246	-3.3655	-0.1508	70/71
Dinaphtho-(1'.7',2.18);(7".1", 9.11)-heptacen		1120000	6.049	-3.2112	-0.1578	81/54
1.2,3.4,6.7,12.13-Tetrabenzo-pentacen		6.31	0.800	-3.6522	-0.1406	55/89
5.6,8.9,14.15,17.18-Tetrabenzo-heptacen		1.57	0.196	-3.6549	-0.1406	121/198
Tetranaphtho-(3'.1',1.14);(3".1", 4.5);(1"'.3"',7.8);(3"".1"", 11.12)-pentacen		269	2.430	-3.5605	-0.1434	196/280

[a] Synthese: W.Schmidt, unveröffentlicht.

lokalisierte Doppelbindung in ein Elektronensextett übergeführt wird (vgl. den analogen Übergang vom Naphthalin zum Phenanthren). Bei weiterer Verlängerung des Acen-Astes wird kein neues Sextett erzeugt, sodaß die Benzoidität (definiert als Quotient von Sextett- zu Ringanzahl) abnimmt. Dies sollte sich nach Clar in einer Zunahme der Reaktivität äußern, wie dies auch tatsächlich beobachtet wird.

Pyren läßt sich mit 6 klassischen Kekulé-Strukturen formulieren, das heißt SC=6. Für jeden hinzukommenden Ring erhöht sich der SC um 5. Somit gilt:

$$SC = 6 + 5n,$$

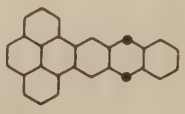
wobei n die Länge des Acenastes darstellt (n=1 für Benzo, n=2 für Naphtho etc.). Mit dieser Gleichung und der bekannten Beziehung für die Acene (SC=n+1) wird für die Diels-Alder-Addukte, deren SC gleich dem Produkt der Structure-Counts der verbleibenden Rest-π-Systeme ist, folgender allgemeiner Ausdruck gefunden :

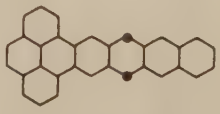
$$SC = 1/4(n+2)(5n+2) \quad \text{für n=gerade,}$$
$$SC = 1/4(n+1)(5n+7) \quad \text{für n=ungerade.}$$

Für die Structure-Count-Verhältnisse ergibt sich somit:

$$SC_P/SC_R = 1/4(n+2)(5n+2)/(5n+6) \quad \text{für n=gerade,}$$
$$SC_P/SC_R = 1/4(n+1)(5n+7)/(5n+6) \quad \text{für n=ungerade.}$$

Diese Quotienten sind nachstehend für drei Glieder der Reihe beginnend mit Naphtho-(2'.3',1.2)-pyren den gemessenen k2-Werten (in Einheiten von 1/molsec) gegenübergestellt:

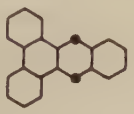
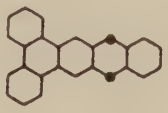
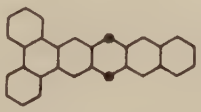




$\sum E^{(2)}$	-0.1446	-0.1530	-0.1557
SC_P/SC_R	12/16	22/21	33/26
$10^6 k2$	61.1	8030	243000

Auch die totalen Stabilisierungsenergien geben die anwachsende Diels-Alder-Reaktivität korrekt wieder.

Wie aufgrund der Clarschen Sextett-Schreibweise zu vermuten, stehen die angulär anellierten Pyrene den 1.2,3.4-Dibenzacenen nahe. Dies wird durch die Stabilisierungsenergien und durch die Structure-Count-Verhältnisse, für die schon in Abschnitt 2.2.4 geschlossene Ausdrücke angegeben wurden, bestätigt:

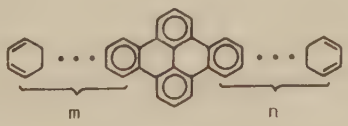




$\sum E^{(2)}$	-0.1445	-0.1527	-0.1555
SC_p/SC_R	10/13	18/17	27/21
$10^6 k2$	67.4	5910	284000

Für große Werte von n konvergiert SC_p/SC_R bei beiden Anellierungsreihen gegen den entsprechenden Wert für das n-Acen, nämlich $n/4 \cdot (n+2)/(n+1)$ für n=gerade, und $(n+1)/4$ für n=ungerade. Anschaulich bedeutet dies, daß die angulär anellierten Pyrene mit zunehmender Länge des Acen-Astes immer acenähnlicher werden.

b) Beidseitig angulär anellierte Pyrene.

Ein weiterer Benzorest an C6 und C7 erhöht entgegen der Clarschen Voraussage (es wird ein neues Sextett erzeugt) nach Tabelle 9 die Reaktivität deutlich. In verstärktem Maße gilt dies auch für einen Naphtho-Rest, wie die nachfolgende Structure-Count-Betrachtung zeigt. Für ein Pyren mit zwei angulären Acenästen der Länge m und n



$m \leq n$

wird gefunden: $SC = 6+5m+5n+4mn$.

Bei $m \leq n$ wird der rechte Acen-Ast angegriffen; dann wird unter Benützung der obigen Beziehung für die Diels-Alder-Addukte erhalten:

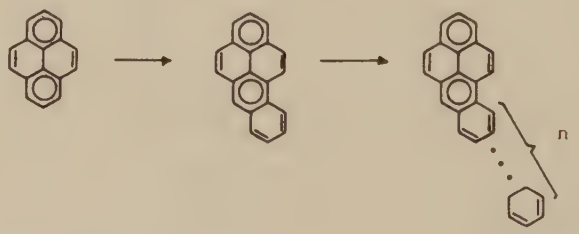
$$SC = 1/4\ (n+2)(2+2m+5n+4mn) \qquad \text{für n=gerade,}$$

$$SC = 1/4(n+1)(7+6m+5n+4mn) \qquad \text{für n=ungerade.}$$

Die Ausdrücke für die Quotienten sind für m=0 selbstverständlich mit den unter a) abgeleiteten identisch. Differenzieren nach m führt zu dem Ergebnis, daß die Quotienten für m=n den Maximalwert annehmen, das heißt die mit zwei gleichlangen Acenästen anellierten Pyrene sind reaktiver als die nur einseitig anellierten. Eine experimentelle Überprüfung dieser Voraussage scheitert an meßtechnischen Schwierigkeiten (vgl. Abschnitt 4.4.9).

c) Linear anellierte Pyrene.

Die an C3 und C4 anellierten Pyrene sind bei gleichem n weitaus reaktiver als die an C1 und C2 anellierten. Dies erklärt sich nach Clar aus der Tatsache, daß bei diesem Typus nur zwei statt drei Sextette vorliegen:



Die allgemeine Formel für den Structure-Count lautet SC = 6 + 3n, das heißt jeder neu hinzukommende Benzorest steuert drei Kekulé-Strukturen bei (gegenüber fünf im angulären Fall). Für die Diels-Alder-Addukte wird

$$SC = 1/2(6+3n)(n/2+1) \qquad \text{für n=gerade,}$$

$$SC = 1/4(9+3n)(n+1) \qquad \text{für n=ungerade}$$

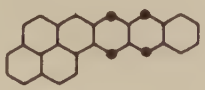
gefunden, so daß sich die Quotienten wie folgt ausdrücken lassen:

$$SC_p/SC_R = 1/4(n+2) \qquad \text{für n=gerade,}$$

$$SC_p/SC_R = 1/4(3+n)(n+1)/(n+2) \qquad \text{für n=ungerade.}$$

Wie ersichtlich, sind die erhaltenen Quotienten mit denen der (n+1)-Acene identisch; es handelt sich also um "isokanonische Reihen". Wenn diese Analogie mehr als nur formaler Natur ist, sollte

Naphtho-(2'.3',3.4)-pyren in seinem reaktiven Verhalten dem Anthracen entsprechen, Anthraceno-(2'.3',3.4)-pyren dem Tetracen, und Tetraceno-(2'.3',3.4)-pyren dem Pentacen. Wie die nachfolgende Gegenüberstellung zeigt, ist dies in guter Näherung der Fall:

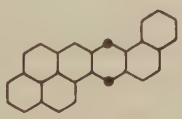
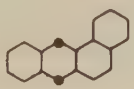


$\sum E^{(2)}$	-0.1503	-0.1549	-0.1581
SC_P/SC_R	12/12	18/15	27/18
$10^6 k2$	2400	42300	1440000

$\sum E^{(2)}$	-0.1506	-0.1541	-0.1576
SC_P/SC_R	4/4	6/5	9/6
$10^6 k2$	2270	47100	1640000

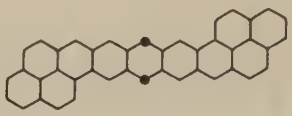
Die Analogie geht sogar noch weiter: Wie den in den Strukturformeln durch volle Kreise gekennzeichneten reaktivsten meso-Positionen entnommen werden kann, ist die Regiochemie der beiden isokanonischen Reihen ganz entsprechend. Ob jedoch Anthraceno-(2'.3', 3.4)-pyren ebenso wie das Tetracen zwei identische meso-Positionen aufweist, konnte experimentell nicht geklärt werden; nach Abreaktion mit MSA ist im Addukt-UV-Spektrum nur der Chromophor des 3.4-Benzopyrens erkennbar (vgl. Abschnitt 4.3.4).

Die Analogie zwischen linear anellierten Pyrenen und Acenen gilt auch für kompliziertere Systeme. So verhält sich Phenanthreno-(2'.3',3.4)-pyren wie Tetraphen.

$\sum E^{(2)}$	-0.1463	-0.1466
SC_P/SC_R	18/21	6/7
$10^6 k2$	142	136

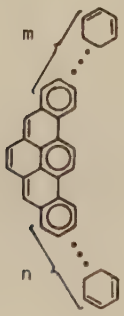
Dinaphtho-(1'.7',2.18);(7".1",9.11)-heptacen ist bezüglich seines reaktiven Verhaltens mit Pentacen vergleichbar:

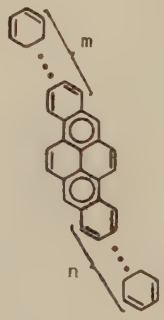


$\sum E^{(2)}$	-0.1578	-0.1576
SC_P/SC_R	81/54	9/6
$10^6 k2$	1120000	1640000

d) Beidseitig linear anellierte Pyrene.

Je nachdem, ob sich die beiden Acenäste syn oder anti gegenüberstehen, werden andere Ausdrücke für den Structure-Count erhalten:



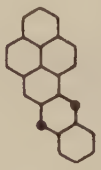
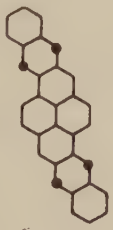


SC = 6+3m+3n+2mn

SC = 6+3m+3n+mn

Wie ersichtlich, lassen sich bei gleichem m und n für die syn-Verbindung mehr Kekulé-Strukturen schreiben als für die anti-Verbindung; entsprechend hat das syn-Isomere 3 Sextette, das anti-Isomere jedoch nur 2. Da sich die Diels-Alder-Addukte in ihren Structure-Counts nicht oder nur geringfügig unterscheiden, sollten die anti-Verbindungen schneller reagieren, was nach Tabelle 9 der Fall ist.

Interessanterweise reagieren syn- bzw. anti-Dinaphthopyren um nahezu den gleichen Faktor langsamer bzw. schneller als Naphthopyren, was mit den Stabilisierungsenergien und Structure-Count-Verhältnissen konsistent ist:

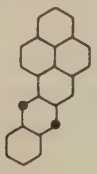
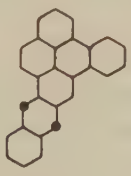
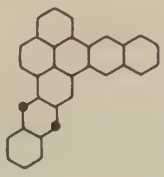



$\sum E^{(2)}$	-0.1487	-0.1503	-0.1516
SC_P/SC_R	24/26	12/12	24/22
$10^6 k2$	397	2400	11850

Die Regiochemie des Dinaphtho-(2'.3',3.4);(2".3",9.10)-pyrens ist aus dem Addukt-UV-Spektrum nicht erschließbar (vgl. Abschnitt 4.3.4), da nach langsamer Abreaktion des ersten Seitenastes der zweite in schneller Reaktion MSA addiert und daher das erste Addukt spektroskopisch nicht nachweisbar ist. Wie die theoretischen Indices jedoch nahelegen, und es aus der Verwandschaft mit dem Naphtho-(2'.3',3.4)-pyren folgt, weist es zwei identische in der Strukturformel mit vollen Kreisen markierte meso-Positionen auf.

e) Linear-angulär anellierte Pyrene.

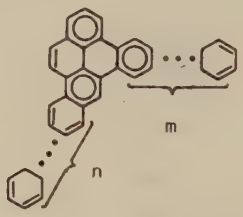
Die Tabelle 9 enthält eine größere Anzahl von Pyrenen, die vom Pyren durch Anellierung in Stellung 1/2 und 4/5 abgeleitet sind. Besonders einfache Verhältnisse liegen in folgender Reihe vor:

$\sum E^{(2)}$	-0.1503	-0.1499	-0.1496
SC_P/SC_R	12/12	22/23	32/34
$10^6 k2$	2400	1630	1160

Die Abnahme der Reaktivität bei Verlängerung des in Stellung 1/2 ankondensierten Rests wird nicht nur durch die Abnahme der Stabilisierungsenergien, sondern auch durch den Trend der Structure-Count-Verhältnisse korrekt wiedergegeben.

Für ein Pyren mit zwei Acenästen der Länge m und n gilt allgemein:



$$SC = 6+3n+5m+3mn.$$

Bei gleichem m und n lassen sich somit mehr Kekulé-Strukturen schreiben als bei den beidseitig linear anellierten Pyrenen, jedoch weniger als bei den beidseitig angulär anellierten.

Unter der Annahme, daß der lineare Acenast angegriffen wird (was auch experimentell beobachtet wird), werden für die Diels-Alder-Addukte erhalten:

$$SC = 1/4(n+2)(6+3n+4m+3mn) \qquad \text{für n=gerade,}$$

$$SC = 1/4(n+1)(9+3n+7m+3mn) \qquad \text{für n=ungerade.}$$

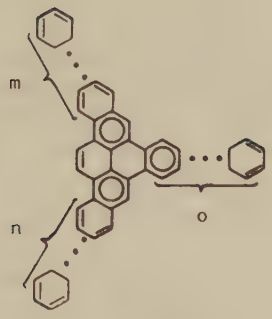
Für n=gerade läßt sich das Structure-Count-Verhältnis beispielsweise wie folgt schreiben:

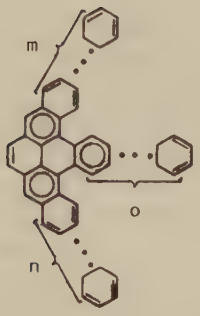
$$SC_P/SC_R = 1/4(n+2)(1-m/(6+3n+5m+3mn)).$$

Bis auf den zweiten negativen Term ist dieser Ausdruck mit dem des (n+1)-Acens identisch, das heißt die linear-angulär anellierten Pyrene reagieren langsamer als die entsprechenden (n+1)-Acene, und zwar umso mehr, je größer m ist.

f) Dreifach anellierte Pyrene.

Auch für die beiden folgenden Anellierungstypen lassen sich geschlossene Formeln angeben:

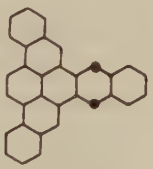


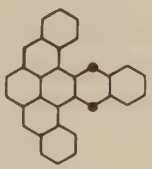


SC = 6+3m+3n+2mn
+o(5+3m+3n+2mn)

SC = 6+3m+3n+2mn
+o(5+2m+2n+mn)

Die Structure-Counts der Addukte unterscheiden sich nur wenig oder gar nicht, so daß für die Reaktivität die Structure-Counts der Reaktanden maßgebend sind. Wie den beiden obigen Ausdrücken zu entnehmen ist, lassen sich bei gleichem m, n und o beim linken Anellierungstyp mehr Kekulé-Strukturen formulieren, so daß rechts die höhere Reaktivität zu erwarten ist. Die nachstehenden k2-Werte bestätigen dies eindrucksvoll; zum Vergleich ist Naphtho-(2',3',1.2)-pyren mit aufgeführt, das in seiner Reaktivität erwartungsgemäß zwischen den beiden isomeren Dibenzonaphthopyren steht.



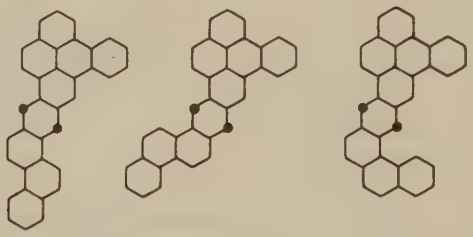


$\sum E^{(2)}$	-0.1429	-0.1446	-0.1472
SC_P/SC_R	28/40	12/16	28/34
$10^6 k2$	25.0	61.1	673

Ebenfalls aufgeführt sind die Stabilisierungsenergien, die den gleichen Effekt wie die Structure-Count-Verhältnisse vorhersagen. Die Clarsche Betrachtungsweise führt mit weniger Aufwand selbstverständlich zum gleichen Ergebnis (links: 4 Sextette, rechts 3 Sextette).

g) Isokonjugierte Pyrene

Bei den drei nachstehenden Verbindungen sind nicht nur die Structure-Count-Verhältnisse identisch, sondern auch jeweils die Structure-Counts von Reaktand und Produkt; sie sind daher gleichzeitig isokanonisch und isokonjugiert.



$\sum E^{(2)}$	-0.1471	-0.1474	-0.1474
SC_P/SC_R	55/63	55/63	55/63
$10^6 k2$	271	295	287

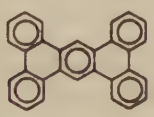
Die gemessenen k2-Werte stellen somit einen guten Test für die Güte der Störungstheorie 2.Ordnung und des Herndonschen Structure-Count-Modells dar und erlauben gegebenenfalls Aussagen über Effekte, die in diesen beiden Konzepten nicht berücksichtigt sind, zum Beispiel sterische Einflüße. Wie die große Ähnlichkeit der obigen Daten zeigt, liegen die Unterschiede teilweise innerhalb der Meßgenauigkeit, so daß sterische Effekte sicher unbedeutend sind.

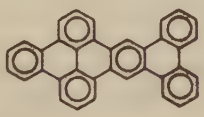
Die vom Structure-Count-Modell geforderte Ununterscheidbarkeit trifft jedoch nur für die letzten beiden Glieder zu, deren k2-Werte innerhalb der Meßgenauigkeit tatsächlich identisch sind. Nicht nur dieser Befund wird vom Störungsmodell richtig wiedergegeben, sondern auch die etwas kleinere Diels-Alder-Reaktivität des ersten Isomeren.

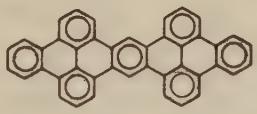
Wie später noch ausführlicher gezeigt werden wird, werden Verbindungen, die sehr ähnlich reaktiv sind, vom Structure-Count-Konzept nicht unterschieden, da dessen Reaktivitätsindices durch Quotientenbildung aus ganzen Zahlen ermittelt werden, und somit aus rein arithmetischen Gründen die Variabilität der Structure-Counts begrenzt ist.

h) Vollbenzoide Verbindungen

In den von Clar als "vollbenzoid" bezeichneten Kohlenwasserstoffen können alle π-Elektronen in Sextetten untergebracht werden; die daraus resultierende besonders hohe Benzoidität läßt eine minimale Reaktivität erwarten, was mit den niedrigen Stabilisierungsenergien und Structure-Count-Verhältnissen konsistent ist. Die nachstehenden Verbindungen (der Vollständigkeit halber ist Tetrabenzanthracen mit aufgenommen) sind in der Tat die am langsamsten endogen reaktiven Kohlenwasserstoffe. Die k2-Werte sind wegen der ungewöhnlich langen Reaktionszeiten mit systematischen Fehlern behaftet (besonders der Wert des Tetrabenzheptacens ist wegen schlechter Linearität des $\ln(E_{korr})$ - Zeit-Diagramms wenig verläßlich), so daß die Unterschiede möglicherweise nicht signifikant sind.







$\sum E^{(2)}$	-0.1400	-0.1406	-0.1406
SC_P/SC_R	25/40	55/89	121/198
$10^6 k2$	1.75	6.31	1.57

Werden in Fortsetzung dieser Reihe an das Tetrabenzoheptacen abwechselnd Biphenyleno- und o-Phenyleno-Reste in der obigen Art und Weise zunehmend anelliert, so entstehen jeweils neue (noch nicht synthetisierte) vollbenzoide Kohlenwasserstoffe, deren Stabilisierungsenergien immer um etwa $-0.14\beta^2$ und deren Structure-Count-Verhältnisse um 0.62 liegen. Im Gegensatz zu allen bisher besprochenen Anellierungsreihen nimmt also hier das Structure-Count-Verhältnis mit zunehmender Molekülgröße nicht zu, sondern bleibt konstant.

2.5 Fluoranthene

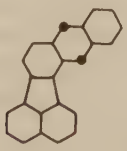
2.5.1 Experimentelle Ergebnisse. Regioselektivität

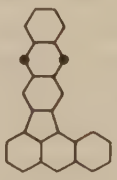
In Tabelle 10 sind die k2-Werte, deren Logarithmen sowie die drei wichtigsten Reaktivitätsindices für die jeweils reaktivsten meso-Positionen aufgeführt. Jene sind in den Strukturformeln durch volle Kreise markiert.

Im Einklang mit den experimentellen Beobachtungen (vgl. Abschnitt 4.3.5) sagen die drei theoretischen Konzepte dieselben meso-Positionen als die reaktivsten voraus. Innerhalb der Nachweisgrenze der UV-Methode addieren also auch die Fluoranthene regioselektiv.

2.5.2 Vergleich mit den Acenen

Wenn auch die UV- sowie die PE-Spektren der Fluoranthene kaum Ähnlichkeit mit denen der Acene und ihrer Benzologen aufweisen, so entsprechen doch die k2-Werte in grober Näherung den zugrundeliegenden Acenen bzw. Acenbenzologen. Einige Beispiele mögen diese Acen-Fluoranthen-Verwandtschaft belegen. So reagieren Naphtho-(2'.3',10.11)-fluoranthen und 2.3-Benzo-naphtho-(2".3",10.11)-fluoranthen in etwa so schnell wie Anthracen mit MSA. Der über einen Fünfring ankondensierte Naphthalin- bzw. Anthracen-Rest beeinflußt die Diels-Alder-Reaktivität nur schwach.





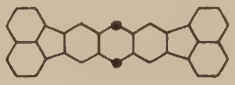
$10^6 k2$	1960	1320	2270
$\sum E^{(2)}$	-0.1507	-0.1509	-0.1506
SC_P/SC_R	12/12	16/16	4/4

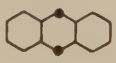
Tabelle 10 . Geschwindigkeitskonstanten 2.Ordnung und ihre Logarithmen, Para-Lokalisierungsenergien P, totale Stabilisierungsenergien $\sum E^{(2)}$ und Structure-Count-Verhältnisse SC_P/SC_R für die jeweils reaktivsten meso-Positionen der Fluoranthene

Kohlenwasserstoff	$10^6 k2$ (l/molsec)	6+logk2	P (β)	$\sum E^{(2)}(\beta^2)$	SC_P/SC_R
Naphtho-(2'.3',3.4)-fluoranthen	54.3	1.735	-3.4189	-0.1467	12/14
Naphtho-(2'.3',10.11)-fluoranthen	1960	3.292	-3.3502	-0.1507	12/12
2.3-Benzo-naphtho-(2".3",11.12)-fluoranthen	1320	3.121	-3.3221	-0.1509	16/16
1.2,3.4-Dibenz-6.7-(peri-naphthylen)-anthracen	35.7	1.553	-3.5000	-0.1442	30/39
7.10-o-Phenylen-5.6-benzo-naphtho-(2".3",2.3)-fluoranthen	5900	3.771	-3.3204	-0.1531	48/44
2.3,6.7-Di-(peri-naphthylen)-anthracen	477	2.679	-3.3320	-0.1498	36/36

Die sehr ähnlichen Stabilisierungsenergien geben dieses Verhalten idealisiert wieder. Die Structure-Count-Verhältnisse sind sogar identisch, die verglichenen Kohlenwasserstoffe also isokanonisch (vgl. Abschnitt 2.4.2).

Wie den experimentellen Daten entnommen werden kann, wird die Ähnlichkeit weiter reduziert, wenn an das Acen über zwei Fünfringe Naphthalin-Reste ankondensiert sind. 2.3,6.7-Di-peri-naphthylenanthracen reagiert deutlich langsamer als Anthracen:

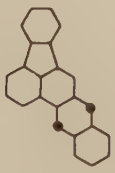


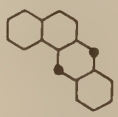


$10^6 k2$	477	2270
$\sum E^{(2)}$	-0.1498	-0.1506
SC_P/SC_R	36/36	4/4

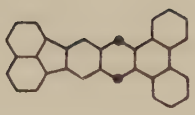
Der Reaktivitätsunterschied wird jedoch vom störungstheoretischen Konzept besser wiedergegeben als vom Structure-Count-Modell, welches identische k2-Werte erwarten läßt. Wie schon früher diskutiert, besteht der hauptsächliche Defekt der Herndonschen Methode in der Vorhersage gleicher Reaktivitäten für isokanonische Kohlenwasserstoffe.

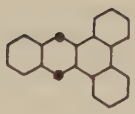
Trotz messbaren Reaktivitätsunterschiedes kann die Beziehung zwischen Fluoranthenen und Acenen bzw. ihren Benzologen zur Abschätzung des k2-Wertes dienen, wie folgende zwei Paare zeigen:





$10^6 k2$	54.3	136
$\sum E^{(2)}$	-0.1467	-0.1466
SC_P/SC_R	12/14	6/7





$10^6 k2$	35.7	67.4
$\sum E^{(2)}$	-0.1442	-0.1445
SC_P/SC_R	30/39	10/13

Naphtho-(2'.3',3.4)-fluoranthen verhält sich annähernd wie Tetraphen, 1.2,3.4-Dibenz-6.7-(peri-naphthylen)-anthracen wie 1.2,3.4-Dibenzanthracen. Darüber hinaus ist die Regiochemie ganz entsprechend (reaktivste meso-Positionen sind in den Strukturformeln durch volle Kreise markiert).

2.6 Substituierte Acene

2.6.1 In β-Stellung phenylsubstituierte Acene

In Tabelle 11 sind die auf übliche Weise bestimmten k2-Werte, deren Logarithmen sowie die drei wichtigsten Reaktivitätsindices aufgeführt; die letzteren beziehen sich auf die jeweils reaktivsten meso-Positionen, die in den Strukturformeln durch volle Kreise gekennzeichnet sind.

Die in β-Stellung phenylsubstituierten Acene stellen einen guten Test für die Leistungsfähigkeit der theoretischen Modelle dar, da sie sich in ihrer Reaktivität nur wenig aber doch signifikant von den jeweiligen Acenen unterscheiden. Bei der Berechnung der Reaktivitätsindices wurde optimale Konjugation, das heißt planare Einstellung des Phenylrestes zum π-System, vorausgesetzt. Daß dies näherungsweise der Fall ist, kann aus den leicht bathochrom (10 bis 15nm) verschobenen längstwelligen Absorptionsmaxima der β-phenylsubstituierten Acene gegenüber denen der unsubstituierten Acene abgelesen werden. Vollkommen planare Einstellung des Phenylrestes sollte einen bathochromen Shift von etwa 20 bis 30nm verursachen (vgl. Abschnitt 4.3.7).

Tabelle 11. Geschwindigkeitskonstanten 2.Ordnung und ihre Logarithmen, Para-Lokalisierungsenergien P, totale Stabilisierungsenergien $\sum E^{(2)}$ und Structure-Count-Verhältnisse SC_P/SC_R für die jeweils reaktivsten meso-Positionen der in β-Stellung phenylsubstituierten Acene

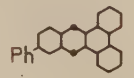
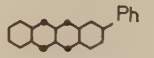
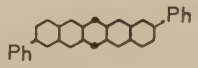
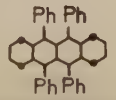
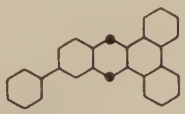
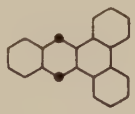
Kohlenwasserstoff	$10^6 k2$ (l/molsec)	6+logk2	P (β)	$\sum E^{(2)}(\beta^2)$	SC_P/SC_R
6-Phenyl-1.2,3.4-dibenzanthracen 	58.6	1.768	-3.4979	-0.1449	12/14
2-Phenyltetracen 	86400	4.937	-3.2510	-0.1548	12/10
2-Phenylpentacen	1300000	6.114	-3.1814	-0.1583	18/12
2,9-Diphenylpentacen 	893000	5.951	-3.1852	-0.1584	36/24

Tabelle 12. Geschwindigkeitskonstanten 2.Ordnung und ihre Logarithmen, Para-Lokalisierungsenergien P, totale Stabilisierungsenergien $\sum E^{(2)}$ und Structure-Count-Verhältnisse SC_P/SC_R für die jeweils reaktivsten meso-Positionen der sterisch gehinderten phenyl-substituierten Acene (1,4-Addition)

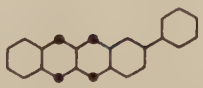
Kohlenwasserstoff	$10^6 k2$ (l/molsec)	6+logk2	P (β)	$\sum E^{(2)}(\beta^2)$	SC_P/SC_R
9,10-Diphenylanthracen	7.00	0.845	-3.6305	-0.1419	12/16
Rubren 	31.4	1.497	-3.6171	-0.1431	64/80

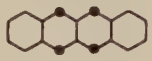
Ein Vergleich der k2-Werte von 6-Phenyl-1.2,3.4-Dibenzanthracen und 1.2,3.4-Dibenzanthracen sowie von 2-Phenyltetracen und Tetracen zeigt, daß β-Phenyl-Substitution die Reaktivität leicht herabsetzt. Dieser Effekt wird nur vom Brownschen Para-Lokalisierungs-Konzept richtig wiedergegeben:





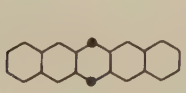
$10^6 k2$	58.6	67.4
P	-3.4979	-3.4935
$\sum E^{(2)}$	-0.1449	-0.1445
SC_P/SC_R	12/14	6/7

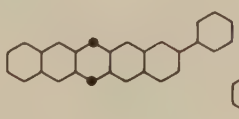


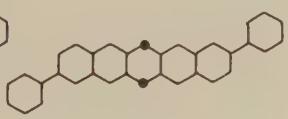


$10^6 k2$	43200	47100
P	-3.2510	-3.2476
$\sum E^{(2)}$	-0.1548	-0.1541
SC_P/SC_R	12/10	6/5

Wie die Reihe Pentacen - 2-Phenylpentacen - 2,9-Diphenylpentacen zeigt, ist der Effekt der β-Phenyl-Substitution auf die Reaktivität nahezu additiv:





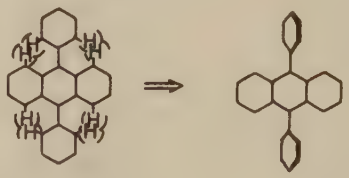


$10^6 k2$	1640000	1300000	893000
P	-3.1776	-3.1814	-3.1852
ΔIP	1.71	1.60	1.53

Da die PE-Spektren der beiden phenylsubstituierten Pentacene bekannt sind (IP_1=6.55, IP_3=8.15eV für 2-Phenylpentacen, IP_1=6.48, IP_3=8.01eV für 2.9-Diphenylpentacen)[50] sind die dazugehörigen ΔIP-Werte mit aufgeführt. Auch diese geben den experimentellen Trend korrekt wieder.

2.6.2 1,4-Addition bei sterisch stark gehinderten phenylsubstituierten Acenen

Anthracen, das in 9,10-Stellung phenylsubstituiert ist, addiert aus sterischen Gründen MSA an die 1,4-meso-Position. Da die Phenyl-Reste sich aufgrund zweifacher peri-Wechselwirkung



senkrecht zum Anthracen-Gerüst einstellen (Verminderung der Van-der-Waals-Repulsion), wird das Anthracen-π-System kaum gestört, so daß der k2-Wert der erzwungenen 1,4-Addition von MSA an 9,10-Diphenylanthracen näherungsweise dem nicht meßbaren k2-Wert der 1,4-Addition von MSA an Anthracen entsprechen sollte. Ganz entsprechend stellt Rubren (5,6,11,12-Tetraphenyltetracen) ein Modell-System zur Bestimmung der 1,4-Reaktivität von Tetracen dar, da auch hier die elektronisch reaktivsten inneren meso-Positionen durch die auf dem Tetracen-Gerüst senkrecht stehenden Phenyl-Reste wirksam blockiert sind.

Die Tabelle 12 (Seite 102) enthält die k2-Werte, deren Logarithmen, sowie die drei wichtigsten Reaktivitätsindices der 1,4-Positionen; die Reaktivitätsindices wurden unter der Annahme minimaler Konjugation der Phenyl-Reste mit dem π-System des Anthracens bzw. des Tetracens berechnet. Die unter der Voraussetzung optimaler Konjugation berechneten Werte unterscheiden sich nur beim Para-Lokalisierungs-Modell (-3.6793 bzw. -3.6773β) signifikant von diesen.

9,10-Diphenylanthracen besitzt das gleiche Structure-Count-Verhältnis wie 1.2.5.6- und 1.2.7.8-Dibenzanthracen; in der Tat ist sein 10^6k2-Wert (7.00) dem der beiden Referenzverbindungen (10.4) sehr ähnlich. Analog sollte Rubren (10^6k2=31.4) dem Pentaphen (66.1) entsprechen, was zumindest größenordnungsgemäß der Fall ist. Die Störungstheorie 2.Ordnung führt zu ähnlichen Ergebnissen, so daß sich die phenylsubstituierten Verbindungen befriedigend in die abgeleiteten Korrelationen einfügen.

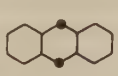
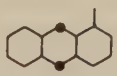
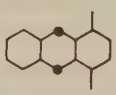
Weiterhin ist ersichtlich, daß die Reaktivität der 1,4-Positionen innerhalb der Acene ausgehend vom Benzol und Napthalin (deren k2-Werte nicht meßbar sind) mit linearer Anellierung deutlich zunimmt. Mit anderen Worten: Nicht nur die Diels-Alder-Reaktivität der reaktivsten inneren meso-Positionen hängt von der Länge des Acens ab, sondern auch die der weniger reaktiven terminalen meso-Positionen.

Es ist also offenkundig, daß dies zu einem teilweisen Verlust der Regioselektivität bei den höheren Acenen führen muß. Die Reaktivitätsindices für die inneren, terminalen und dazwischenliegenden meso-Positionen gleichen sich mehr und mehr an, so daß ein hypothetisches Polyacen hinsichtlich seiner dienoiden Reaktivität ununterscheidbare meso-Positionen aufweisen sollte.

2.6.3 Methylsubstituierte Anthracene

Methylsubstitution in 1(4)-Position bzw. in 2(3)-Position des Anthracens erhöht nach den Daten der Tabelle 13 (Seite 106) die Reaktivität. Dabei hat die 1(4)-Substitution einen etwas stärkeren Einfluß als die 2(3)-Substitution.

Bei Mehrfach-Substitution wird nahezu additives Verhalten beobachtet:

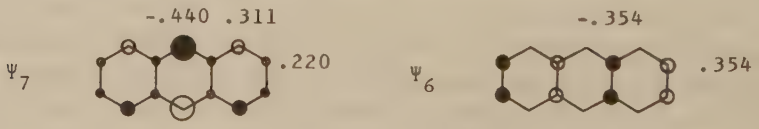




10^6k2	2270	2670	3370
6+logk2	3.356	3.427	3.528

Tabelle 13. Geschwindigkeitskonstanten 2.Ordnung und deren Logarithmen für die Addition von MSA an Methyl-substituierte Anthracene (91.5°C; 1,2,4-Trichlorbenzol)

Kohlenwasserstoff		$10^6 k_2$ (l/molsec)	6+logk2
1-Methylanthracen		2670	3.427
1.2-Dimethylanthracen		2940	3.468
1.4-Dimethylanthracen		3370	3.528
2.3-Dimethylanthracen		2700	3.431

Der Einfluß der Methylsubstitution läßt sich am besten mithilfe der ΔIP-Regel (vgl. Abschnitt 2.1.12) beschreiben. Dazu werden die nachstehenden HMO-Diagramme für die beiden obersten besetzten Anthracen-Orbitale (Ψ_7 und Ψ_6) betrachtet.



Methylsubstitution in Stellung 9 läßt Ψ_6 unbeeinflußt, hebt jedoch Ψ_7 stark an, sodaß ΔIP und damit die Reaktivität (vgl. Lit. 51) stark zunimmt. Auch Methylsubstitution in Stellung 1 hat eine Zunahme von ΔIP zur Folge, die jedoch wegen des kleineren Koeffizienten in Ψ_7 nur etwa halb so groß ausfällt. Bei Substitution in Stellung 2 werden jedoch Ψ_7 und Ψ_6 um nahezu den gleichen Betrag angehoben, sodaß sich im Einklang mit dem Experiment die Reaktivität nur geringfügig ändert.

2.7 Theoretische Korrelationen unter Berücksichtigung aller kinetischen Meßwerte

Wie schon früher gezeigt wurde, ergeben sich zum Teil ausgezeichnete Korrelationen der experimentellen 6+logk2-Werte der Acene und ihrer Benzologen (bzw. aller cata-kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffe) mit verschiedenen theoretischen Indices.

Der Erfolg der verschiedenen Methoden - auch im Vorhersagen der Regioselektivität - ist erstaunlich, da sie von verschiedenen Annahmen ausgehen. Das Brownsche Para-Lokalisierungs-Konzept ebenso wie die Herndonsche Structure-Count- oder die Hess-Schaad-Resonanzenergie-Methode legen einen späten Übergangszustand zugrunde und geben dem Addukt mit der größten π-Energie, der größtmöglichen Anzahl von Kekulé-Strukturen oder der größten Resonanzenergie ihre Präferenz. In diese Kategorie fällt auch die Clarsche Sextett-Theorie, die das Addukt mit der maximalen Sextett-Anzahl favorisiert. Dem gegenüber stehen Konzepte, deren Argumentation auf der unterschiedlichen Reaktionsfähigkeit der verschiedenen meso-Positionen des Ausgangs-Kohlenwasserstoffs basiert (früher Übergangszustand). Zu diesen Verfahren gehört das der freien Valenzen, die Störungstheorie 2.Ordnung aber auch die Dewarsche 1,4-Bislokalisierungs-Methode und das Polansky-Konzept.

Mit anderen Worten, die verschiedenen Methoden sind offenbar miteinander interreliert, und die thermodynamisch stabilsten Addukte sind auch die kinetisch bevorzugten. Die monotone Beziehung zwischen Aktivierungsenergie und Reaktionsenthalpie ist nicht unbekannt und dem Chemiker unter dem Begriff "Hammonds Postulat" geläufig.

Mit ein Grund, warum die Konzepte so erfolgreich sind, ist natürlich in der Homogenität der untersuchten Acene und ihrer Benzologen zu sehen. Von den Acenen wird sogar behauptet,[52] daß ihr Kaufpreis bzw. ihr Schmelzpunkt linear mit der Ringanzahl korreliert. Es war daher interessant zu überprüfen, inwieweit sich die Standardabweichung der Korrelationen veränderte oder gar verschlechterte, wenn die Daten der peri-kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffe und die der nicht-alternierenden Fluoranthene miteinbezogen würden.

Abbildung 26 zeigt die Regression der 6+logk2-Werte aller gemessenen endogen reaktiven Kohlenwasserstoffe mit den Para-Lokalisierungsenergien ihrer reaktivsten meso-Positionen (97 Wertepaare; substituierte Verbindungen sind nicht enthalten). Die Standardabweichung von 0.464 ist gegenüber der für die Acene und ihrer Benzologen (Standardabweichung: 0.387) trotz erhöhter Anzahl der Wertepaare geringfügig verschlechtert. Die Ursache besteht zum einen in der verminderten Homogenität aller endogen reaktiven Kohlenwasserstoffe gegenüber den Acenen und ihren Benzologen; zum anderen weichen einige Verbindungen sehr stark von der Regressions-

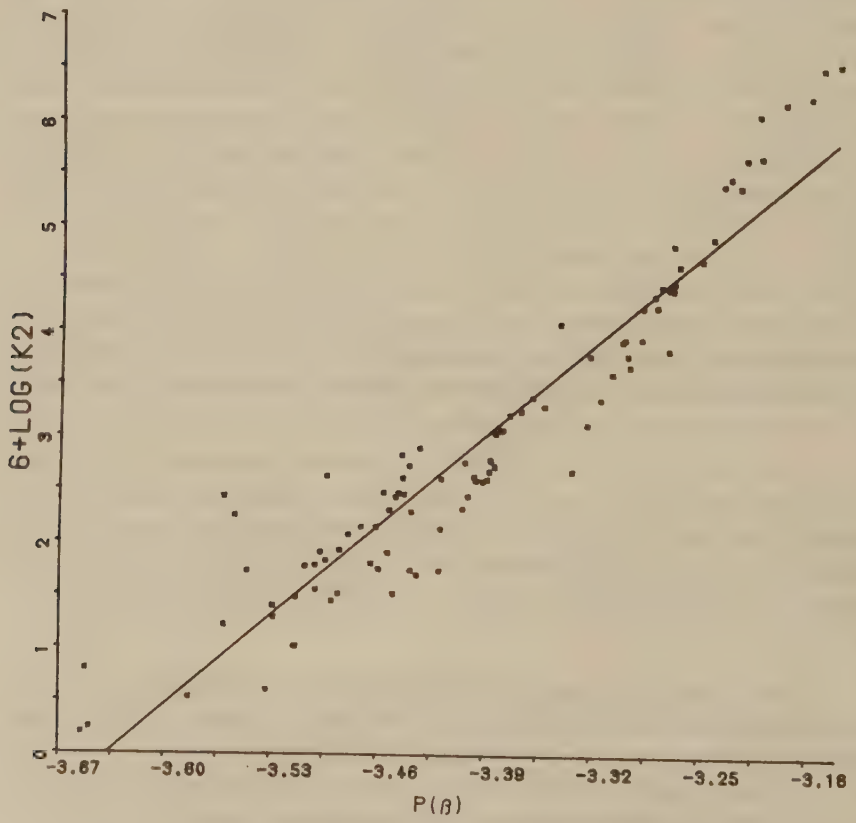


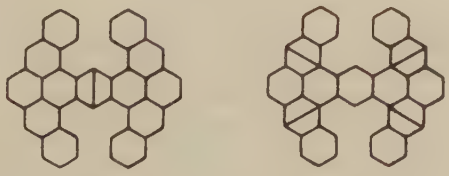
Abbildung 26. Regression der 6+logk2-Werte gegen die Para-Lokalisierungsenergien (statistischer Faktor ist berücksichtigt). Kleinste-Quadrate-Gleichung: 6+logk2 = 44.09+12.10•P. 97 Wertepaare.

gerade ab. So sollte Tetranaphthopentacen

um 1.5 Zehnerpotenzen langsamer reagieren als beobachtet. Zwei Gründe können für dieses abweichende Verhalten (das übrigens auch bei den untenstehenden Korrelationen auftritt) verantwortlich sein:

Zum einen ist möglicherweise der Abbau sterischer Spannung ("sterische Beschleunigung") für die zu schnelle Abreaktion verantwortlich. Die Van-der-Waals-Pressung, an der insgesamt 10 Wasserstoffatome beteiligt sind, wird erheblich vermindert, wenn im Zuge der Addition von MSA an die zentralen meso-Positionen die beiden Molekülhälften gegeneinander aus der Ebene herausklappen.

Zum anderen ist jedoch die Regiochemie der Addition an MSA nicht vollständig geklärt. Das Addukt-UV-Spektrum ist zu diffus, um einwandfrei auf den Reaktionsort des Maleinsäureanhydrids schließen zu können. Aufgrund von Analogiebetrachtungen, aber auch der Aussage der theoretischen Konzepte, sollte das MSA an die dem Tetrabenzanthracen analoge zentrale meso-Position addiert werden. Clar et al.[53] setzten den Kohlenwasserstoff in siedendem MSA um und erhielten ganz im Gegensatz dazu das ungewöhnliche Tetra-Addukt.



Möglicherweise sind trotzdem beide Strukturvorschläge bezüglich des Addukts richtig, da Clar und Mitarbeiter unter thermodynamischer Kontrolle arbeiteten, bei den Bedingungen dieser Arbeit jedoch kinetische Kontrolle vorherrschen dürfte.

Auch die Regression der 6+logk2-Werte gegen die totalen Stabilisierungsenergien nach Störungstheorie 2.Ordnung verschlechtert sich geringfügig beim Einschluß aller endogen reaktiven Kohlenwasserstoffe (Standardabweichung: 0.234 für Acene und Benzologe; 0.278 für alle cata-kondensierten Kohlenwasserstoffe; 0.328 für alle endogen reaktiven Kohlenwasserstoffe; vgl. Abbildung 27).

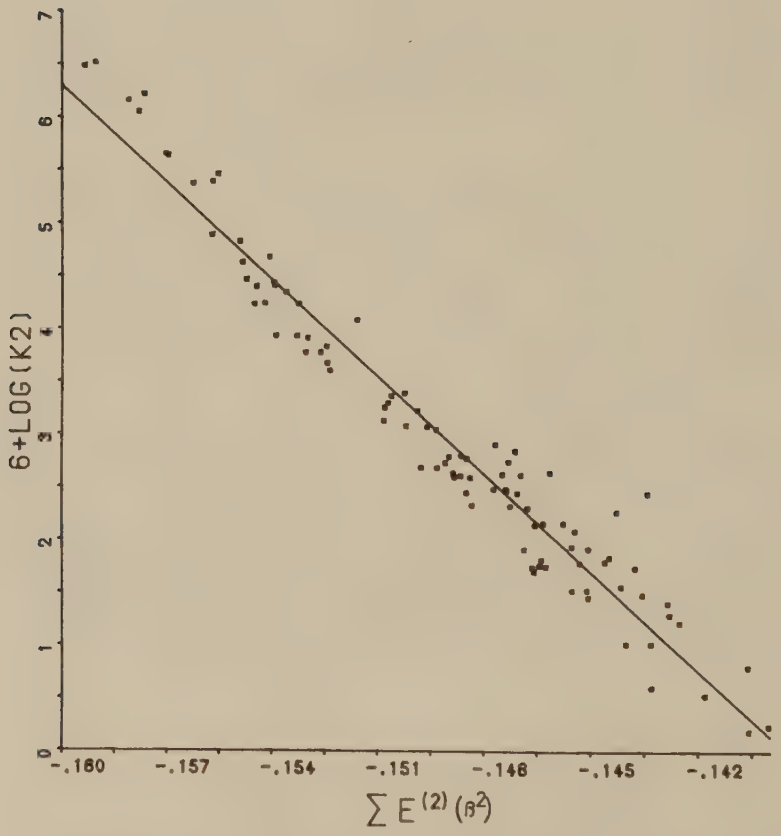


Abbildung 27. Regression der 6+logk2-Werte gegen die totalen Stabilisierungsenergien $\sum E^{(2)}$ (statistischer Faktor berücksichtigt). Kleinste-Quadrate-Gleichung: $6+\log k2 = -42.89 - 307.47 \sum E^{(2)}$. 97 Wertepaare.

Die Gründe für die Verschlechterung der Korrelation sind im wesentlichen dieselben wie oben für die Para-Lokalisierungsenergien.

Die Regression der 6+logk2-Werte gegen die Structure-Count-Verhältnisse ist auch weiterhin im Vergleich die beste (Standardabweichung: 0.325); doch ist diese auch gegenüber der nur die Acene und ihre Benzologen berücksichtigenden Korrelation mit einer Standardabweichung von 0.236 signifikant verschlechtert (vgl. dazu Abbildung 28).

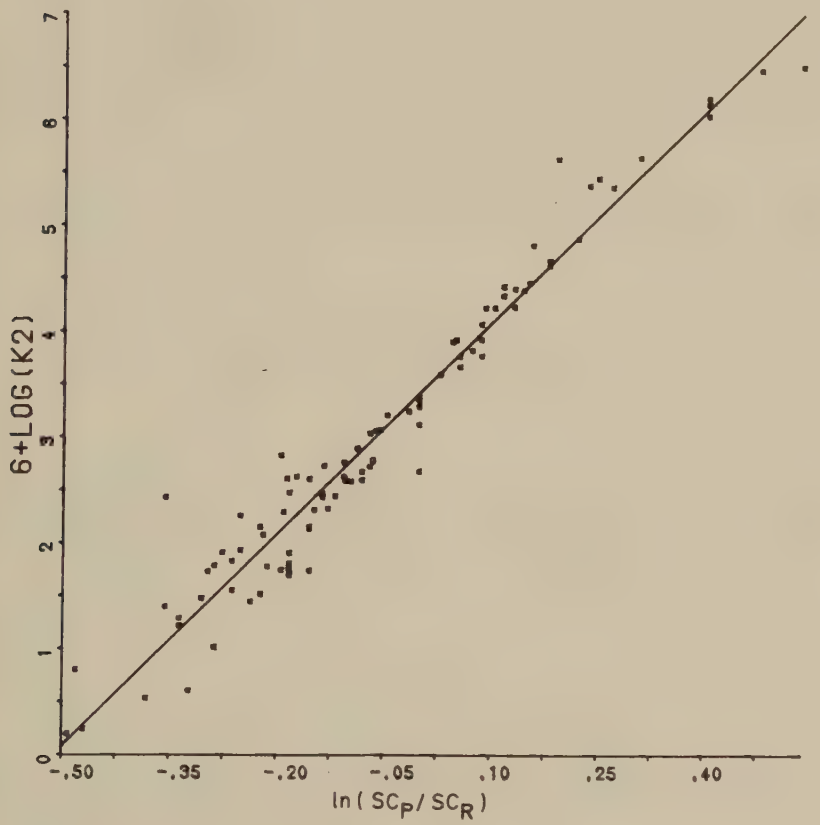


Abbildung 28. Regression der 6+logk2-Werte gegen die Structure-Count-Verhältnisse $\ln(SC_P/SC_R)$ (stat. Faktor berücksichtigt). Kleinste-Quadrate-Gleichung: $6+\log k2 = 3.410 + 6.660\ SC_P/SC_R$. 97 Wertepaare.

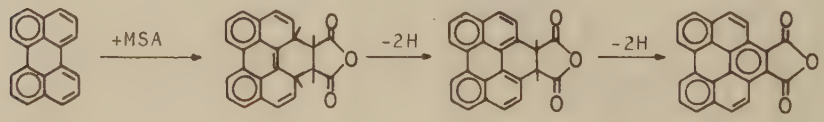
3. DIE EXOGENE DIELS-ALDER-REAKTIVITÄT VON POLYCYCLISCHEN AROMATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN

3.1 Perylene

3.1.1 Das System Maleinsäureanhydrid - Perylen in kinetischer Hinsicht

Zahlreiche Versuche über die Diels-Alder-Addition von MSA an Perylen (91.5°C; 1,2,4-Trichlorbenzol) mit und ohne Dehydrierungsmittel (Luft; Chloranil) brachten folgende Ergebnisse zu Tage.

In mit Luftsauerstoff gesättigtem Trichlorbenzol und bei Gegenwart eines MSA-Überschusses verläuft die Extinktionsabnahme des Perylens (I) bei 442nm annähernd nach pseudo-1.Ordnung; bei längerer Laufzeit jedoch wird infolge Verarmung an dem Dehydrierungsmittel Luftsauerstoff zunehmende Nichtlinearität der ln(E)-Zeit-Beziehung beobachtet. Außerdem tritt Bandenüberlappung mit den Dehydrierungsprodukten Ib und Ic auf und das Absorptionsmaximum verschiebt sich anfangs leicht bathochrom von 442 auf 446 nm. Gegen Ende der Reaktion tritt eine langwellige Bande bei 484 nm auf, die dem 1.12-Benzoperylen-dicarbonsäureanhydrid (Ic) zuzuordnen ist.



I Ia Ib Ic

λ_{max}=442 446 484nm

Die Dehydrierung von Ib zu Ic kann kinetisch untersucht und dieser Reaktionsweg somit verifiziert werden. Mit Chloranil als Dehydrierungsmittel wird k2 zu etwa $400 \cdot 10^{-6}$ l/molsec (91.5°C; 1,2,4-Trichlorbenzol) bestimmt. Über die eventuelle Existenz von Ia in einem dehydrierenden Medium ist bisher keine Aussage möglich.

Reproduzierbare Kinetiken der Addition von MSA an Perylen lassen sich jedoch erhalten, wenn die Reaktion in einem abgeschlossenem System mit entgastem Lösungsmittel durchgeführt wird.

3.1.2 Addition von Maleinsäureanhydrid an Perylen unter Luftzutritt (vgl. Abschnitt 4.6.3)

Wie aufgrund der kinetischen Ergebnisse unter analogen Bedingungen zu erwarten, sollten bei der präparativen Umsetzung von Perylen mit MSA unter Luftzutritt die Dehydrierungsprodukte 1,12-Dihydro-1.12-benzoperylen-dicarbonsäureanhydrid (Ib) und 1.12-Benzoperylen-dicarbonsäureanhydrid (Ic) isoliert werden. Ob jedoch das Primär-Addukt (Ia) zu fassen sei, war zumindest fragwürdig.

In der Tat konnten das teildehydrierte (Ib) und das volldehydrierte (Ic) Addukt im Verhältnis 8:1 erhalten werden (2 Wochen Reaktionsdauer). Das Produktverhältnis dürfte sich bei längerer Versuchsdauer erheblich zugunsten von Ic ändern (vgl. Abschnitt 3.1.1).

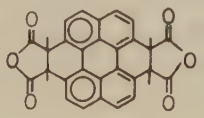
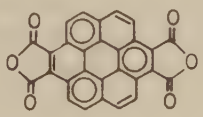
Das Primär-Addukt konnte aber weder isoliert noch nachgewiesen werden. Unter dehydrierenden Bedingungen ist es gegenüber Dehydrierung zu Ib offensichtlich zu instabil.

3.1.3 Addition von Maleinsäureanhydrid an Perylen unter Luftausschluß (vgl. Abschnitt 4.6.4)

Auch unter Luftausschluß addiert sich MSA an Perylen. Trotz verlängerter Laufzeit von 80 Tagen und größerer Konzentration der Reaktanden war jedoch die Ausbeute an teildehydriertem Addukt (Ib) erheblich vermindert (1.2 gegenüber 17%; bezogen auf Perylen).

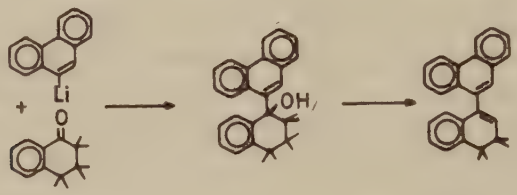
Daß trotz Abwesenheit eines Dehydrierungsmittels nicht das undehydrierte Primär-Addukt (Ia), hingegen das teildehydrierte Addukt (Ib) gefunden wird, gibt zu der Vermutung Anlaß, das im Überschuß vorliegende MSA könne als Wasserstoff-Akzeptor wirken (vgl. Lit. 54).

Massenspektroskopisch wurde im Reaktionsgemisch sogar das teildehydrierte Diaddukt (Id), nicht jedoch dessen volldehydriertes Derivat (Ie) nachgewiesen.

Id  Ie 

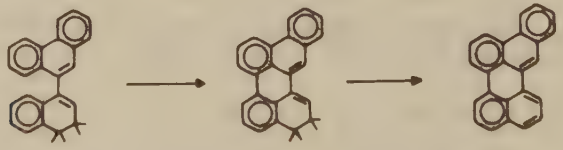
3.1.4 Synthese von 2.3-Benzoperylen

Für kinetische Zwecke wurde von Dibenzoperylenen freies (siehe Abschnitt 4.1.1) 2.3-Benzoperylen benötigt. Die Reaktion von 9-Phenanthrenlithium (leicht aus 9-Bromphenanthren mit n-Buthyllithium darzustellen) mit α-Tetralon bietet die Möglichkeit einer eindeutigen Synthese.



I II

Das Hauptproblem in der Synthesefolge bestand in der Cyclisierung des durch Wasserabspaltung aus dem Carbinol (I) entstehenden Diens (II).



II III IV

Verschiedene Methoden wie die Kupfer-Pyrolyse, die Zinkchlorid-Natriumchlorid-Schmelze oder die Dehydrierung mit Palladium/Holzkohle ergaben nur Spuren an 2.3-Benzoperylen; Hauptprodukt war 9-Naphthyl-phenanthren. Vingiello und Mitarbeiter[55] gelang es, das strukturell ähnliche System des 8-Naphthyl-tetraphens zum Naphtho-(1'.2',1.2)-perylen mithilfe von Zinntetrachlorid im Gemisch mit Aluminiumchlorid zu cyclisieren. Diese Methode führte auch hier zum Erfolg; das ringgeschlossene Produkt (III) mußte jedoch mit Palladium/Holzkohle noch vollständig zum 2.3-Benzoperylen (IV) dehydriert werden. Die Gesamtausbeute der Synthese ausgehend von 9-Brom-phenanthren betrug 9%.

3.1.5 Experimentelle Ergebnisse. Regiochemie

In Tabelle 14 sind die k2-Werte (91.5°C; 1,2,4-Trichlorbenzol) der exogen reagierenden Perylene und die 4 wichtigsten theoretischen Indices aufgeführt. Perylen, 2.3,8.9- und 1.12,4.5-Dibenzoperylen mußten unter Luftausschluß (im Vakuum entgastes Lösungsmittel; abgeschmolzene Küvette) umgesetzt werden, um reproduzierbare Kinetiken zu erhalten.

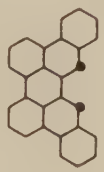
Hinsichtlich der Regiochemie gibt es keine Zweifel, da die exogen reaktiven Perylene einerseits von Clar und seiner Schule eingehend untersucht wurden, zum anderen aber auch einige der Verbindungen nur eine reaktionsfähige dienoide Position aufweisen (vgl. auch Abschnitt 4.3.7).

3.1.6 Qualitative Gesetzmäßigkeiten

Bei Inspektion der Tabelle 14 ist besonders auffallend, daß die exogene Diels-Alder-Addition im allgemeinen wesentlich langsamer abläuft als es bei der endogenen der Fall war. Die Ursache liegt mit in der relativ großen Aktivierungsentropie ($\simeq$-45 gegenüber $\simeq$-33 Clausius; vgl. Kapitel 3.6) dieser Reaktion.

Im folgenden sollen die theoretischen Modelle daraufhin überprüft werden, ob sie die in diesem Abschnitt vorgestellten qualitativen Trends richtig wiedergeben.

In der Reihe Perylen - 2.3-Benzoperylen - 2.3,10.11-Dibenzoperylen wird ein starkes Ansteigen der Reaktivität gegenüber MSA beobachtet:



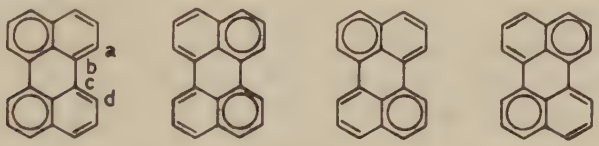
10^6k2	0.109	33.2	854
P	-3.9073	-3.7138	-3.5205
$\sum E^{(2)}$	-0.1237	-0.1297	-0.1356
SC_p/SC_R	5/9	10/15	20/25
ρ_{Dien}	0.7149	0.7409	0.7680

Tabelle 14. Geschwindigkeitskonstanten 2.Ordnung und ihre Logarithmen, Para-Lokalisierungsenergien P, totale Stabilisierungsenergien $\sum E^{(2)}$, Structure-Count-Verhältnisse SC_P/SC_R und Dien-Charakterordnungen ρ_{Dien} für die jeweils reaktivsten meso-Positionen der exogen reaktiven Perylene

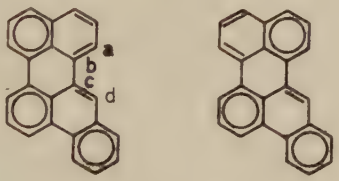
Kohlenwasserstoff	$10^6 k2$ (l/molsec)	6+logk2	P (β)	$\sum E^{(2)}(\beta^2)$	SC_P/SC_R	ρ_{Dien}
Perylen	0.217	-0.664	-3.9073	-0.1237	5/9	0.7149
2.3-Benzoperylen	33.2	1.521	-3.7138	-0.1297	10/15	0.7409
2.3,10.11-Dibenzoperylen	854	2.931	-3.5205	-0.1356	20/25	0.7680
2.3,8.9-Dibenzoperylen	0.358	-0.446	-3.7943	-0.1265	14/25	0.7310
2.3,4.5,8.9,10.11-Tetrabenzoperylen	35.0	1.544	-3.6302	-0.1309	40/64	0.7456
1.12,4.5-Dibenzoperylen	0.067	-1.174	-3.7898	-0.1269	12/22	0.7260
1.12,4.5,8.9-Tribenzoperylen	71.6	1.855	-3.5769	-0.1333	24/35	0.7554
1.12-o-Phenylen-4.5,8.9-dibenzoperylen	225	2.352	-3.5531	-0.1346	44/60	0.7770

Die Zunahme des $k\dot{2}$-Werts und die annähernde Additivität hinsichtlich der Zahl der Benzo-Reste wird von allen Reaktivitätsindices richtig wiedergegeben.

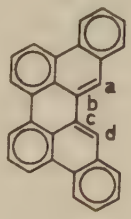
Mit weniger Aufwand führt die Clarsche Sextett-Theorie qualitativ zum selben Ergebnis. Während Perylen nach dem Sextett-Konzept keine lokalisierten Doppelbindungen - ebensowenig lokalisierte Sextette - aufweist (4 Grenzstrukturen mit jeweils 2 Sextetten),



können für das 2.3-Benzoperylen nur 2 Grenzstrukturen mit der maximalen Sextett-Anzahl von 3 angeschrieben werden,



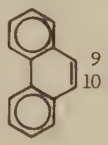
in welchen die c-d-Doppelbindung jeweils lokalisiert ist. Grenzstrukturen mit einer geringeren Sextett-Anzahl bleiben, da sie nur unwesentlich zum Grundzustand beitragen, unberücksichtigt. Für das 2.3,10.11-Dibenzoperylen kann nur eine Grenzstruktur mit der maximalen Sextett-Anzahl - die somit praktisch den Grundzustand repräsentiert - formuliert werden. Diese enthält zwei lokalisierte Doppelbindungen in cis-butadienoider Anordnung:



Während also Perylen kaum butadienoide Eigenschaften aufweisen sollte, wird vom 2.3,10.11-Dibenzoperylen "Rekordverhalten" gefordert.

Auch das Hückel-Modell - hier vertreten durch die Bindungsordnungen - gibt die zunehmende Doppelbindungsfixierung korrekt wieder. Die kleinsten Bindungsordnungen P_{ab} und P_{cd} werden im Perylen gefunden ($P_{ab}=P_{cd}=0.6436$), im 2.3-Benzoperylen hat nur die c-d-Bindung eine große Bindungsordnung ($P_{ab}=0.6442$, $P_{cd}=0.6873$), während im 2.3,10.11-Dibenzoperylen die beiden kritischen π-Bindungen große Werte aufweisen ($P_{ab}=P_{cd}=0.6880$).

Zum Vergleich: Phenanthren, das in 9.10-Stellung leicht Additionsreaktionen eingehen kann und somit über eine lokalisierte Doppelbindung verfügt, weist für diese Bindung eine vergleichsweise große Bindungsordnung von $P_{9,10}=0.7747$ auf. Qualitativ führt die Anwendung des Sextett-Konzepts zum gleichen Ergebnis (die einzige Grenzstruktur mit maximaler Sextett-Anzahl weist eine lokalisierte Doppelbindung auf):



Analoges gilt für die wesentlich weniger reaktiven 1.12-Benzo-Derivate. Während 1.12-Benzoperylen nach Maßgabe des Experiments inert ist (innerhalb eines Monats wurde unter den üblichen Bedingungen auch bei maximaler MSA-Konzentration keine Reaktion beobachtet), addiert 1.12,4.5-Dibenzoperylen in sehr langsamer Reaktion MSA. 1.12,4.5,8.9-Tribenzoperylen mit praktisch cis-butadienoiden Doppelbindungen stellt den in dieser Reihe reaktivsten Kohlenwasserstoff dar:

$10^6 k_2$	/	0.067	71.6

Wiederum geben die theoretischen Indices den Effekt der angulären Anellierung korrekt wieder (vgl. Tabelle 14). Auch die Sextett-Theorie führt mit der schon oben angewandten Argumentation zum richtigen Ergebnis.

3.2 Exogen reaktive Bisanthene, Rylene, Pyrene und Peropyrene

3.2.1 Experimentelle Ergebnisse. Regiochemie

Tabelle 15 enthält die k2-Werte (91.5°C; 1,2,4-Trichlorbenzol) der exogen reaktiven Bisanthene, Rylene, Pyrene und Peropyrene. Weiterhin sind die 4 wichtigsten Reaktivitätsindices der jeweils reaktivsten meso-Positionen, die in den Strukturformeln durch volle Kreise gekennzeichnet sind, mit aufgeführt.

Hinsichtlich der Regiochemie gibt es trotz fehlender Addukt-UV-Spektren (siehe dazu Abschnitt 4.3.7) keine Zweifel. Clar und seine Schule nutzten - wie auch schon bei den Perylenen erwähnt - die dienoiden Eigenschaften der exogen reaktiven Kohlenwasserstoffe zum Aufbau höherer Vertreter in "benzogenen"-Dien-Synthesen (vgl. 1.Kapitel). Wenn auch das Primär-Addukt gewöhnlich nicht gefaßt werden konnte, so ließ jedoch die Struktur des nach Dehydrierung und Decarboxylierung erhaltenen Produkts auf den Reaktionsort des Maleinsäureanhydrids schließen.

Einige der Verbindungen weisen darüber hinaus nur eine, das heißt konkurrenzlose, dienoide Position auf; sind mehrere reaktive meso-Positionen vorhanden, so sind sie oft aus Symmetriegründen identisch.

Eine Ausnahme stellt das Quaterrylen dar, dessen 6 reaktive Dien-Positionen im Bilde der verschiedenen Theorien entweder alle identisch (Structure-Count-Modell) oder aber nur teilweise gleich sein sollten; aus Symmetriegründen sind jeweils die 4 terminalen und die zwei zentralen Positionen reaktivitätsgleich. Da jedoch die 6 Positionen in allen Fällen als sehr ähnlich reaktiv eingeschätzt werden, wurde bei theoretischen Korrelationen ein statistischer Faktor von 6 zugrunde gelegt.

Tabelle 15. Geschwindigkeitskonstanten 2.Ordnung und ihre Logarithmen, Para-Lokalisierungsenergien P, totale Stabilisierungsenergien $\sum E^{(2)}$, Structure-Count-Verhältnisse SC_P/SC_R und Dien-Charakterordnungen ρ_{Dien} für die jeweils reaktivsten meso-Positionen der exogen reaktiven Bisanthene, Rylene, Pyrene und Peropyrene

Kohlenwasserstoff	$10^6 k2$ (l/molsec)	6+logk2	P (β)	$\sum E^{(2)}(\beta^2)$	SC_P/SC_R	ρ_{Dien}
Bisanthen	18900	4.276	-3.7639	-0.1380	14/16	0.7159
1.14-Benzobisanthen	27.9	1.446	-3.8380	-0.1341	20/30	0.7097
Terrylen	2.10	0.322	-3.9606	-0.1224	15/27	0.7006
2.3,12.13-Dibenzoterrylen	98.6	1.994	-3.7655	-0.1280	50/75	0.7257
Quaterrylen	8.56	0.932	-3.9723	-0.1223	45/81	0.6966
2.3-Peri-naphthylen-pyren	84.6	1.927	-3.6954	-0.1309	13/18	0.7405
2.3,7.8-Di-(peri-naphthylen)-pyren	94.4	1.975	-3.7217	-0.1299	39/54	0.7343
1.14,10.11-Dibenzoperopyren	1940	3.288	-3.4827	-0.1382	34/36	0.7668
1.14,7.8-Dibenzoperopyren	0.320	-0.495	-3.8834	-0.1235	18/36	0.7066

3.2.2 Qualitative Gesetzmäßigkeiten

Ein äußerst großer Reaktivitätsanstieg gegenüber Dienophilen wie MSA ist zu beobachten, wenn Diphenyl in "anthen" -artiger Art und Weise anelliert wird. Diphenyl, das wie Benzol inert ist, besitzt zwei "inherente", das heißt fixierte Sextette. Perylen addiert MSA nur sehr langsam, während Bisanthen einen hochreaktiven Kohlenwasserstoff darstellt:

$10^6 k2$	/	0.109	9500
P	-4.3301	-3.9073	-3.7639
$\sum E^{(2)}$	-0.1112	-0.1237	-0.1380
SC_P/SC_R	1/4	5/9	14/16
ρ_{Dien}	0.6686	0.7149	0.7159

Der Gang der k2-Werte wird von den Reaktivitätsindices richtig wiedergegeben. Im Rahmen der Clarschen Sextett-Theorie verlieren die Kohlenwasserstoffe mehr und mehr an Benzoidität (definiert als Sextett- zu Ringanzahl); Bisanthen hat wie Diphenyl nur zwei Sextette, ist aber aus 8 anstatt aus zwei Ringen aufgebaut.

Weiterhin ist aus der Tabelle 15 zu entnehmen, daß analog wie in der Reihe Perylen - 2.3-Benzoperylen - 2.3,10.11-Dibenzoperylen in der Reihe Perylen - 2.3-Peri-naphthylen-pyren - 1.14,10.11-Dibenzoperopyren ein starker Reaktivitätsanstieg gegenüber MSA beobachtet wird; auch hier eine Folge der zunehmenden Doppelbindungsfixierung, die schließlich beim letzten Glied zu einer dem cis-Butadien entsprechenden Fixierung der beiden kritischen Doppelbindungen führt. Wiederum geben auch die Reaktivitätsindices den experimentell festgestellten Trend der k2-Werte korrekt wieder:

$10^6 k2$	0.109	84.6	1940
P	-3.9073	-3.6954	-3.4827
$\sum E^{(2)}$	-0.1237	-0.1309	-0.1382
SC_P/SC_R	5/9	13/18	34/36
ρ_{Dien}	0.7149	0.7405	0.7668

3.3 Zethrene

3.3.1 Experimentelle Ergebnisse. Regiochemie

Die Zethrene werden, da sie unter den exogen reagierenden Kohlenwasserstoffen eine Sonderstellung einnehmen (die Aktivierungsenropie der Addition an MSA beträgt ≃-31 statt ≃-45 Clausius; vgl. Kapitel 3.6) hier gesondert abgehandelt. Die k2-Werte (91.5°C; 1,2,4-Trichlorbenzol) sind in Tabelle 16 zusammen mit den 4 wichtigsten Reaktivitätsindices für die jeweils reaktivsten meso-Positionen aufgeführt. Ein Vergleich mit der Tabelle 14 zeigt, daß die Zethrene bei vergleichbaren theoretischen Daten (von den Structure-Count-Verhältnissen abgesehen) schneller als die Perylene reagieren; offensichtlich infolge der kleineren Aktivierungsentropie.

Die jeweils reaktivsten meso-Positionen können nicht aus den Spektren der Primär-Addukte abgeleitet werden, da diese zu kurzwellig absorbieren und daher im Reaktionsgemisch nicht identifiziert werden können. Die theoretischen Konzepte favorisieren jedoch einstimmig in allen Fällen nur jeweils eine bestimmte meso-Position bzw. zwei aus Symmetriegründen entartete; somit wird angenommen, diese seien auch die experimentell reaktivsten meso-Positionen. Zur Überprüfung der angenommenen Regiochemie wä-

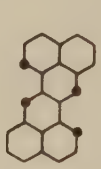
Tabelle 16. Geschwindigkeitskonstanten 2.Ordnung und ihre Logarithmen, sowie die Para-Lokalisierungsenergien P, totalen Stabilisierungsenergien $\sum E^{(2)}$, Structure-Count-Verhältnisse SC_P/SC_R und Dien-Charakterordnungen ρ_{Dien} für die jeweils reaktivsten meso-Positionen der Zethrene

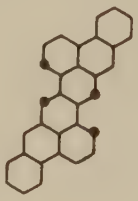
Kohlenwasserstoff	$10^6 k2$ (l/mol sec)	6+logk2	P (β)	$\sum E^{(2)}(\beta^2)$	SC_P/SC_R	ρ_{Dien}
Zethren	12000	4.079	-3.5813	-0.1342	9/9	0.7437
5.6-Benzozethren	403000	5.605	-3.5176	-0.1371	15/12	0.7424
4.5,11.12-Dibenzozethren	107	2.029	-3.6762	-0.1299	20/25	0.7338
Heptazethren	1150	3.061	-3.6542	-0.1315	9/9	0.7391
4.5,12.13-Dibenzoheptazethren	101	2.004	-3.7486	-0.1278	28/35	0.7312

re die präparative Darstellung der Primär-Addukte erforderlich, was jedoch aufgrund der kleinen verfügbaren Substanzmengen (in der Regel <1mg) nicht zu bewerkstelligen ist.

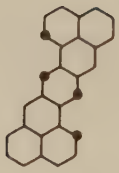
3.3.2 Qualitative Gesetzmäßigkeiten

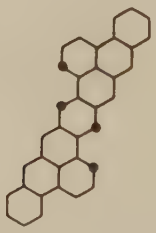
Zethren und Heptazethren sind wie wohl auch die höheren noch unbekannten Vertreter reaktiver als ihre entsprechenden anti-Dibenzo-Derivate. Zethren, das dieser Substanzklasse seinen Namen gibt, ist auch gleichzeitig der reaktivste Vertreter:





$10^6 k2$	6000	53.5
P	-3.5813	-3.6542
$\sum E^{(2)}$	-0.1342	-0.1315
SC_P/SC_R	9/9	20/25
ρ_{Dien}	0.7437	0.7391

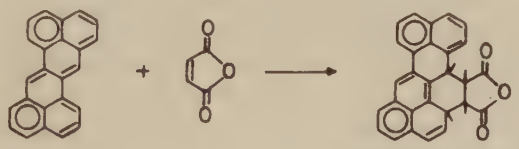




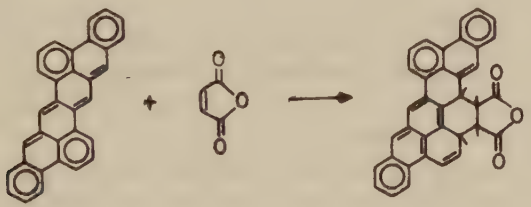
$10^6 k2$	2300	50.5
P	-3.6762	-3.7486
$\sum E^{(2)}$	-0.1299	-0.1278
SC_P/SC_R	9/9	28/35
ρ_{Dien}	0.7338	0.7312

Die Unterschiede in den k2-Werten werden von den Reaktivitätsindices befriedigend wiedergegeben, nur das Structure-Count-Konzept vermag nicht zwischen Zethren und Heptazethren zu unterscheiden.

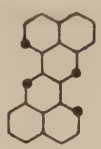
Anschaulich ist der Reaktivitätsabfall vom Zethren zum 4.5,11.12-Dibenzozethren auch mithilfe der Sextett-Theorie zu erklären. Zethren mit nur zwei Sextetten (4 Grenzstrukturen mit der maximalen Sextett-Anzahl von zwei) verliert bei der Addition an MSA keines seiner Sextette:

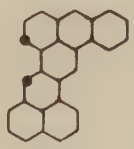


4.5,11.12-Dibenzozethren hingegen weist aufgrund der beiden angulär ankondensierten Benzo-Reste zwei Sextette mehr auf (die maximale Sextett-Anzahl von 4 wird nur durch eine einzige Grenzstruktur realisiert); bei der Addition an MSA geht zwangsläufig ein Sextett verloren:



Noch reaktiver als Zethren ist 5.6-Benzozethren, was von allen Reaktivitätsindices außer den Dien-Charakterordnungen richtig wiedergegeben wird:





$10^6 k2$	6000	403000
P	-3.5813	-3.5176
$\sum E^{(2)}$	-0.1342	-0.1371
SC_P/SC_R	9/9	15/12
ρ_{Dien}	0.7437	0.7424

3.4 Theoretische Korrelationen

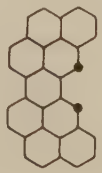
Während die Geschwindigkeitskonstanten - genauer die 6+logk2-Werte - der endogenen Diels-Alder-Addition erfolgreich mit den meisten theoretischen Reaktivitätsindices korrelieren, ist das bei der exogenen Reaktion nur begrenzt der Fall.

Zum einen mag die mangelnde Homogenität innerhalb der Reihe der exogen reaktiven Kohlenwasserstoffe für diesen Sachverhalt verantwortlich sein; offensichtlich ist nämlich die Streubreite der Aktivierungsentropien größer als in der Reihe der endogen reaktiven Kohlenwasserstoffe. Zum anderen ist sicherlich der experimentelle Fehler in der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten wegen der in Abschnitt 3.1.1 geschilderten Schwierigkeiten größer. Die einzelnen Messungen weichen zwar im Mittel nicht mehr als 5% voneinander ab, doch dürfte der absolute Fehler nach aller Erfahrung besonders bei den extrem langsamen Reaktionen wesentlich höher liegen.

Das Para-Lokalisierungs-Konzept nach Brown liefert ebensowenig eine vorzeigbare Regression (Standardabweichung: 1.16; 17 Wertepaare) wie die Störungstheorie 2.Ordnung (Standardabweichung: 0.732) oder die Polansky-Theorie (Standardabweichung: 1.33). Die Regiochemie wird jedoch von den obigen Konzepten - soweit diese aufgrund der präparativen Isolierung der Addukte bekannt ist - korrekt wiedergegeben. Darüber spiegeln sie den Gang der k2-Werte innerhalb der weiter oben diskutierten homologen Reihen richtig wieder.

Das Structure-Count-Konzept liefert eine befriedigende Regression mit einer Standardabweichung von 0.483 (vgl. Abbildung 29). Nur 1.14.10.11-Dibenzoperopyren weicht signifikant von der Regressionsgeraden ab.

6+logk2 = 3.288
(berechnet 4.206)



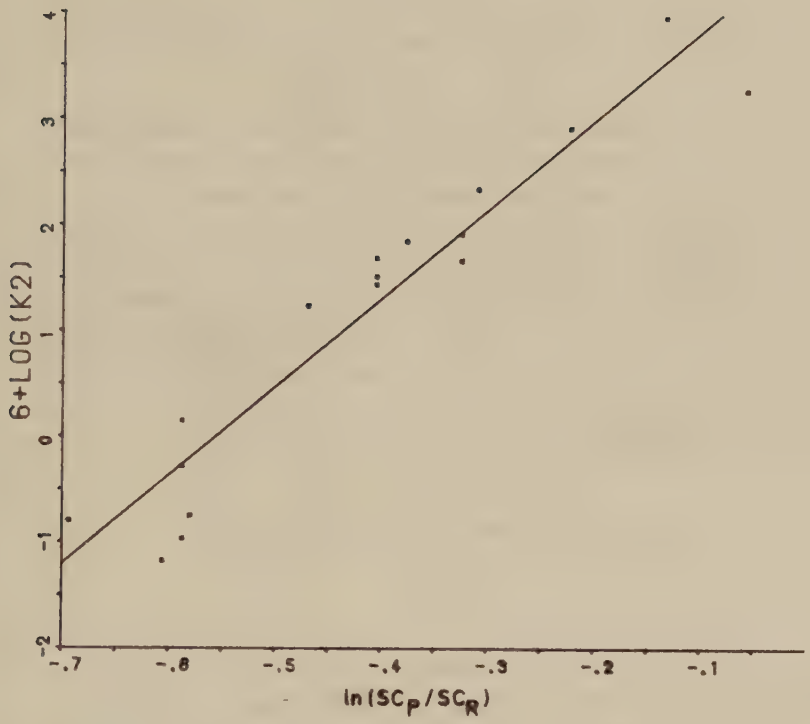


Abbildung 29. Regression der 6+logk2-Werte auf die Structure-Count-Indices $\ln(SC_P/SC_R)$ (statistischer Faktor ist berücksichtigt). Kleinste-Quadrate-Gleichung: $6+\log k2 = 4.687 + 8.414 \ln(SC_P/SC_R)$. 17 Wertepaare.

Die Zethrene wurden bei keiner der Korrelationen berücksichtigt, da ihre Aktivierungsentropien signifikant unter dem Wert der für die Perylene typischen liegen.

3.5 Die exogene Diels-Alder-Addition in der organischen Synthese

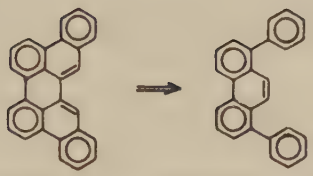
Wie eingangs angedeutet, stellt jeder aromatische Kohlenwasserstoff ein potentielles Dien dar, wie es auch die Kekulé-Schreibweise suggeriert. Die meisten Verbindungen sind jedoch inert.

Diphenyl zum Beispiel addiert unter normalen Bedingungen (drucklos) kein MSA, zum einen, weil der Ausgangskohlenwasserstoff zu stabil ist (großes Verhältnis der Sextett- zur Ringanzahl), zum anderen, weil das Addukt ein vergleichsweise instabiles verkapptes Polyolefin - nämlich Dekapentaen - darstellt (es sind nur jeweils die für diese Argumentation wichtigen π-Chromophore gezeichnet):

Das Gegenstück zu dieser hypothetischen Reaktion ist die Diels-Alder-Addition von o-Chinodimethan an Dienophile wie MSA. Hier wird ein polyolefinartiger Kohlenwasserstoff formal in einen aromatischen Kohlenwasserstoff - nämlich Benzol - übergeführt:

Diese beiden Beispiele sollen den Sachverhalt belegen, daß exogene Diels-Alder-Additionen im allgemeinen (das heißt ohne Berücksichtigung von Substituenten) nur dann ablaufen, wenn die Zahl der Sextette zunimmt oder zumindest konstant bleibt.

Dieser letztere Fall ist beim 2.3,10.11-Dibenzoperylen gegeben, das demzufolge bereitwillig MSA addiert:



Hingegen kann Kekulen niemals durch zweifache Addition von MSA an die folgende Verbindung erhalten werden, da im Zuge der Reaktion 4 Sextette aufgehoben würden:

Die Addition wurde daher auch nicht beobachtet.[11]

Diese qualitative Betrachtung wird selbstverständlich durch die theoretischen Reaktivitätsindices gestützt. Bei der Auswahl aromatischer Kohlenwasserstoffe zur exogenen Diels-Alder-Synthese ist es daher bedeutsam vorher zu prüfen, ob im Zuge der Addition ein Sextett zerstört oder ein polyolefinartiges Addukt erzeugt wird. Nur so lassen sich zeitraubende Fehlversuche vermeiden.

3.6 Aktvierungsparameter endogen und exogen reaktiver aromatischer Kohlenwasserstoffe

Zur Überprüfung der eingangs aufgestellten Arbeitshypothese, die Aktivierungsentropie der endogenen Diels-Alder-Addition sei für einen hinreichend homogenen Satz von Verbindungen praktisch konstant, wurden jeweils die k2-Werte bei fünf äquidistanten Temperaturen bestimmt (vgl. Kapitel 4.5) und aus der Temperaturabhängigkeit die Aktivierungsparameter ermittelt. Die Auswahl der aromatischen Kohlenwasserstoffe richtete sich nach möglichst unvoreingenommenen Gesichtspunkten, und stellt einen repräsentativen Querschnitt durch die verschiedenen Serien endogen reaktiver Kohlenwasserstoffe dar. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 17.

Tabelle 17. Aktivierungsparameter der endogenen Diels-Alder-Addition ausgewählter aromatischer Kohlenwasserstoffe an MSA

Kohlenwasserstoff	$\Delta H^{\ddagger}$ (kcal/mol)	$\Delta S^{\ddagger}$ (Clausius)
Anthracen	15.0 ±0.2	-30.0 ±0.5
Naphtho-(2'.1',1.2)-tetracen	12.2 ±0.4	-32.6 ±1.2
1.12-Benzo-naphtho-(2'.3',4.5)-perylen	14.3 ±0.4	-33.3 ±1.1
Anthraceno-(2'.3',1.2)-coronen	12.2 ±0.3	-33.5 ±0.7
Anthraceno-(2'.3',1.2)-pyren	12.7 ±0.4	-33.8 ±1.2

Wie ersichtlich liegen die Aktivierungsentropien in einem relativ engen Bereich zwischen -30.0 Clausius für das Anthracen und -33.8 Clausius für das Anthraceno-(2'.3',1.2)-pyren und schwanken um den Mittelwert von $\Delta S^{\ddagger}$=-32.6 Clausius . Die stark negativen

Aktivierungsentropien gehen zum größten Teil darauf zurück, daß beim Annähern an den Übergangszustand aus zwei Molekülen eines entsteht, dem Verlust translatorischer Freiheitsgrade entsprechend. Darüber hinaus spiegeln die Werte die zur optimalen Orbitalüberlappung erforderliche, streng definierte räumliche Orientierung der reagierenden Moleküle zueinander wider.

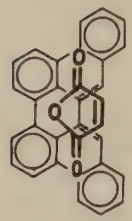
Schließlich zeigen die Werte, daß die Prämisse konstanter Aktivierungsentropien bezüglich der endogenen Diels-Alder-Addition polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe durchaus berechtigt ist, und elektronische Effekte nahezu unverfälscht studiert werden können.

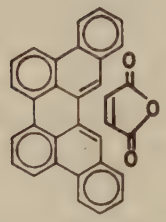
Die Aktivierungsparameter der exogenen Diels-Alder-Addition einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe zeigt Tabelle 18.

Tabelle 18. Aktivierungsparameter der exogenen Diels-Alder-Addition ausgewählter aromatischer Kohlenwasserstoffe an MSA

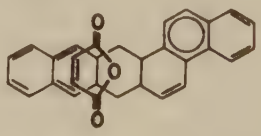
Kohlenwasserstoff	$\Delta H^{\ddagger}$ (kcal/mol)	$\Delta S^{\ddagger}$ (Clausius)
2.3,10.11-Dibenzoperylen	11.0±1.5	-43.4±4.0
2.3,4.5,8.9,10.11-Tetrabenzoperylen	12.0±0.7	-46.4±2.0
4.5,12.13-Dibenzoheptazethren	16.5±1.9	-31.2±5.2

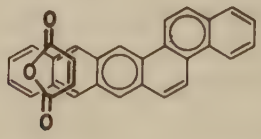
Während die Aktivierungsentropie des Dibenzoheptazethrens im üblichen Bereich liegt, sind die Werte der beiden Perylene signifikant stärker negativ. Eine mögliche Ursache könnte darin liegen, daß nur eine Orientierungsmöglichkeit des Maleinsäureanhydrids pro Molekülseite und meso-Position des Substrats zum Reaktionserfolg führt, nachstehend am 2.3,10.11-Dibenzoperylen verdeutlicht,

Edukte  Endo-Addukt

Edukte  Exo-Addukt

dies jedoch bei der endogenen Diels-Alder-Addition offenbar nicht der Fall ist. Hier kann sich das Maleinsäureanhydrid auf zwei verschiedene Art und Weise dem Substrat erfolgreich nähern, untenstehend am Beispiel des Naphtho-(2'.1',1.2)-tetracens gezeigt (wiederum bleibt der Angriff an die Gegenseite des aromatischen Kohlenwasserstoffs unberücksichtigt):

Edukte  "Endo"-Addukt

Edukte  "Exo"-Addukt

Der Unterschied in den Aktivierungsentropien kann somit auf der Grundlage der endo-Regel erklärt werden: Eine Präferenz zugunsten des endo-Übergangszustands gilt nur bei exogen reaktiven Kohlenwasserstoffen streng, während bei endogen reaktiven Kohlenwasserstoffen energetisch kaum noch zwischen dem endo- und dem exo-Übergangszustand unterschieden werden kann. Dieses Argument erklärt jedoch nicht die Sonderstellung des Dibenzoheptazethrens.

Da die spektralphotometrische Methode keine Aussage über das endo-exo-Produktverhältnis zuläßt, sind weitergehende Untersuchungen, zum Beispiel mithilfe der ^{13}C-Kernresonanz-Spektrometrie, unerläßlich.

4. EXPERIMENTELLER TEIL

4.1 Durchführung der kinetischen Messungen

4.1.1 Herkunft der Verbindungen

Die meisten in dieser Arbeit untersuchten aromatischen Kohlenwasserstoffe entstammten der Sammlung von E.Clar (vormals University of Glasgow) und waren dem Münchner Arbeitskreis zur Verfügung gestellt worden. Sie sind ausschließlich durch Synthese dargestellt und durch Chromatographie, fraktionierte Sublimation und Kristallisation bis zur Konstanz des Schmelzpunktes und UV-Spektrums gereinigt worden. Über die bis 1964 in der Literatur beschriebenen Kohlenwasserstoffe informiert die zweibändige Monographie von E. Clar[1]. Weitere Literaturhinweise finden sich in der Habilitationsschrift von W.Schmidt[56].

Einige der Verbindungen, die in der Clarschen Sammlung entweder nicht enthalten oder aber von unzureichender Reinheit waren, wurden neu synthetisiert. 1.2,9.10-Dibenzotetracen wurde nach einer Vorschrift von Nichol und Mitarbeiter[57] erhalten. Schmidt[58] synthetisierte erstmals 3.4-Benzo-naphtho-(1".2",8.9)-tetraphen, 3.4,8.9,10.11-Tribenzotetraphen und Dinaphtho-(2'.1',1.2);(2".1", 5.6)-anthracen.

Im Bereich der perikondensierten Kohlenwasserstoffe wurde Tetraceno-(2'.3',1.2)-coronen ausgehend von Coronen und Anthraceno-2,3-dicarbonsäureanhydrid nach einer Analogvorschrift von Franck und Zander[48] erhalten. Nach Clar und Mitarbeitern[59] wurde das für Vergleichszwecke ("isokanonische Serien") wichtige Tetraceno-(2'.3',1.2)-pyren dargestellt. Sein UV-Spektrum stimmt hervorragend mit dem in der Literatur veröffentlichten überein (siehe dazu Abbildung 30). Eine größere Anzahl hochanellierter Pyrene (siehe dort) konnten neuerdings erstmals von Schmidt[58] erhalten werden.

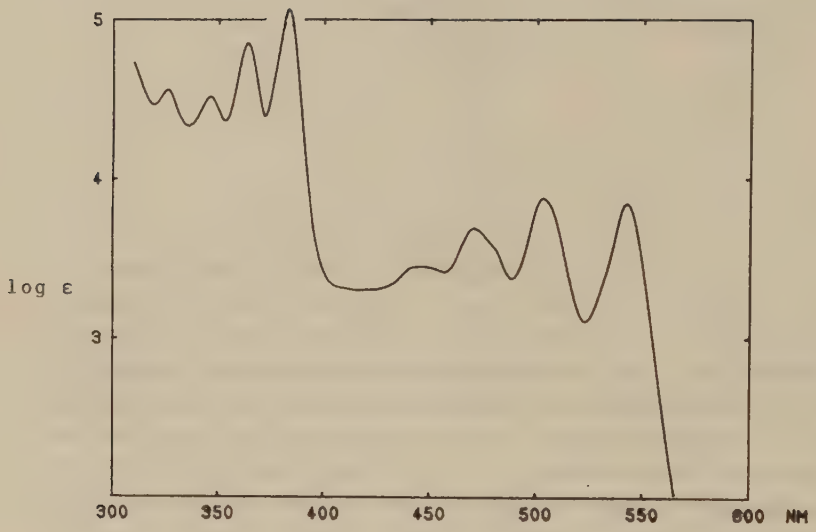


Abbildung 30.

UV-Spektrum von Tetraceno-(2'.3',1.2)-pyren in 1,2,4-Trichlorbenzol. λ_{max}(logε): 542.5 (3.85), 503 (3.88), 471 (3.69), 445 (3.45), 383 (5.07), 363.5 (4.85), 346 (4.52), 326.5 (4.56).

Die untersuchten Methylanthracene konnten durch Reduktion der entsprechenden Chinone mit Zink in ammoniakalischer Lösung erhalten werden [47].

In der Reihe der exogen reaktiven pericyclischen Kohlenwasserstoffe wurden einige Perylen-Derivate synthetisiert. Das 2.3-Benzoperylen der Clarschen Sammlung enthält als Verunreinigungen 2.3,10.11- und 2.3,8.9-Dibenzoperylen, die mithilfe kombinierter UV-, PE-, MS- und kinetischer Bestimmungen identifiziert werden konnten. Da es daher für kinetische Zwecke unbrauchbar war, wurde eine eindeutige Synthese (siehe auch allgemeiner Teil) ausgearbeitet. 1.12,4.5,8.9-Tribenzoperylen wurde nach einer Vorschrift von van Overstraeten[60] dargestellt. Das bisher unveröffentlichte UV-Spektrum zeigt Abbildung 31. 1.12-o-Phenylen-4.5,8.9-dibenzoperylen wurde als Zwischenstufe bei der Synthese von 1.2,5.6,9.10-Tribenzocoronen erhalten.[61]

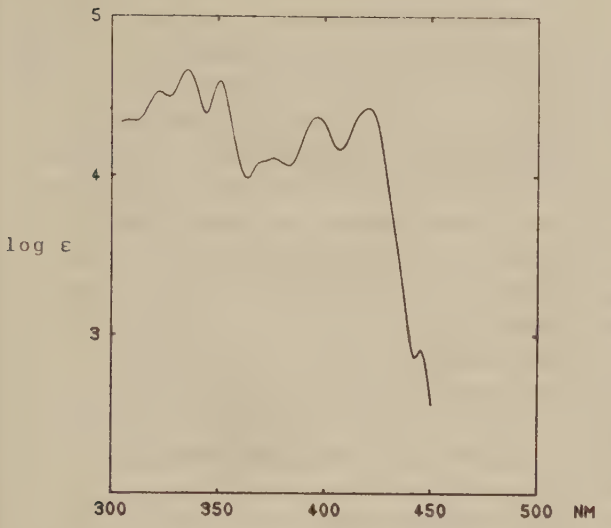


Abbildung 31.

UV-Spektrum von 1.12,4.5, 8.9-Tribenzoperylen in 1,2,4-Trichlorbenzol λ_{max} (logε): 445 (2.91), 420 (4.43), 396.5 (4.37), 376 (4.11), 351 (4.60), 335.5 (4.67), 322 (4.53).

Zur Reinheitsprüfung diente in den meisten Fällen die UV-Spektroskopie. Bei dieser Gelegenheit wurde auch erstmalig das gesamte UV-Spektrum des Quaterrylens (Abbildung 32) aufgenommen. In zweifelhaften Fällen wurde zusätzlich das Massenspektrogramm berücksichtigt. Da die kinetische Methodik in der Lage ist, verfeinerte Reinheitskriterien zu liefern, ist ihr ein Abschnitt gewidmet.

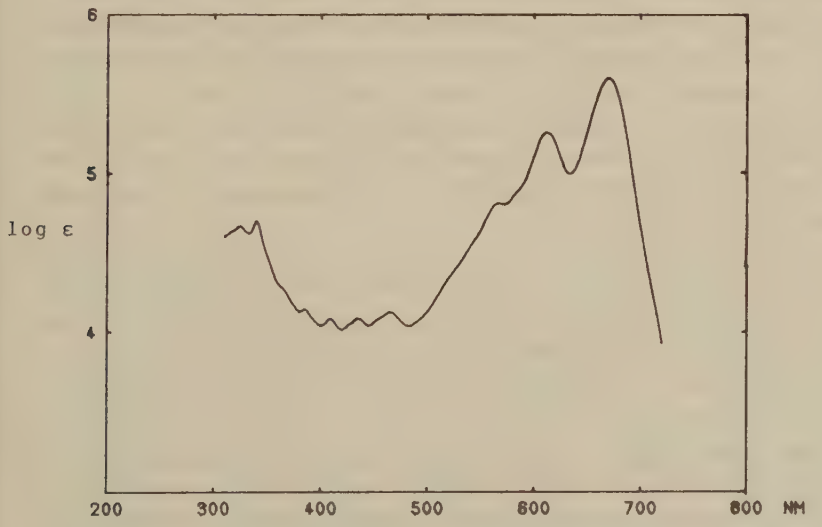


Abbildung 32. UV-Spektrum von Quaterrylen in 1,2,4-Trichlorbenzol (Raumtemperatur); log$\varepsilon \equiv$5.60(670nm).

4.1.2 Allgemeines. Wahl der experimentellen Parameter

Es stand ein Einstrahl-UV-Spektrometer der Baureihe PMQII-MQ4III (Firma Zeiss, Oberkochen) zur Verfügung. Da die Reaktionen direkt in den 1cm-Küvetten (3.65ml Volumen) gemessen werden sollten, wurde als Orginal-Zubehörteil ein temperierbarer Küvettenhalter verwandt, der mit gasdichten Perbunan-Schläuchen an einem Hochleistungsthermostaten angeschlossen war. Das als Badflüssigkeit von der Firma Zeiss empfohlene Motorenöl "Cylesso 200" eignete sich wegen der auch bei hoher Temperatur großen Viskosität nicht. Stattdessen wurde das Hochtemperaturöl "Ultra-Therm 330 SCB" (Firma Lauda, Lauda) verwendet, das auch bei Dauereinsatz seine ausgezeichneten Viskositätseigenschaften nicht verlor.

Bei der Wahl der Küvettentemperatur (Meßtemperatur) waren folgende Überlegungen maßgebend:

- Um gute Vergleichbarkeit zu gewährleisten, sollten alle Kohlenwasserstoffe bei ein und derselben Temperatur vermessen werden. Die Temperatur durfte einmal wegen der Reversibilität der Diels-Alder-Reaktion [62] 120°C nicht überschreiten. Zum anderen sollte der Zeitbedarf für das Aufnehmen langsamer Reaktionen nicht höher als einige Tage sein.
- Aus apparativen Gründen sollte die Dauertemperatur im Küvettenraum des UV-Geräts trotz Gegenthermostatisierung nicht zu hoch sein, um Schäden am Gerät zu vermeiden. Zudem ließ sich eine Temperatur unter 100°C besser konstant halten.

Als Kompromiß wurde eine Temperatur von 91.5±0.2 °C gewählt. Sie wurde mithilfe eines Mikro-Thermoelements direkt in der Mitte der Referenzküvette gemessen. Die maximale Abweichung betrug in einer Woche 0.3°C.

1,2,4-Trichlorbenzol besitzt ein ausgezeichnetes Lösungsvermögen für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe und absorbiert im UV erst ab 305nm. Es wurde aus diesem Grund dem α-Methylnaphthalin mit noch besseren Lösungseigenschaften als Reaktionsmedium vorgezogen. Käufliches 1,2,4-Trichlorbenzol (EGA-Chemie oder Bayer; 98%) enthält Säurespuren und wurde daher im Vakuum über KOH über eine Spiegel-Vigreux-Kolonne fraktioniert. MSA läßt sich durch Raumtemperatur-Sublimation im Vakuum aus käuflichem Material (E.Merck, Darmstadt; 99%) sehr rein erhalten.

4.1.3 Vorbereitung der Messungen. Ermittlung günstiger Konzentrationen der Reaktionspartner

Hinsichtlich der Vorbereitung kinetischer Messungen müssen vier verschiedene Gruppen aromatischer Kohlenwasserstoffe unterschieden werden:

- Wenig reaktive, gut lösliche aromatische Kohlenwasserstoffe. In solchen Fällen kann der Kohlenwasserstoff direkt in die Küvette eingewogen werden. Nach Einwaage von MSA und Zugabe von 3.00ml 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB) bei 20.0°C kann nach Thermostatisierung (üblicherweise 15min) mit dem Messen begonnen werden.

- Wenig reaktive, schwer lösliche aromatische Kohlenwasserstoffe. Hier bieten sich zwei Möglichkeiten an: entweder wird die Verbindung in die Küvette eingewogen, mit TCB versetzt und einige Stunden oder auch Tage bei 91.5°C thermostatisiert bis vollständige Lösung eingetreten ist. Aus Zeitgründen empfiehlt es sich jedoch bei besonders hartnäckigen Fällen, den Kohlenwasserstoff separat in TCB am Siedepunkt (213.5°C) zu lösen und nach Abkühlen auf unter 100°C zu filtrieren. Gelegentlich fällt der Kohlenwasserstoff bei 91.5°C nach längerer Zeit wieder aus. Der Versuch ist dann mit entsprechend größerer Verdünnung zu wiederholen. Ist die Lösung stabil, so können nach Einwaage von MSA 3.00ml in die Meßküvette pipettiert werden. Nach erfolgter Thermostatisierung (15min) wird mit der Messung begonnen.

Ein besonders heikles Problem stellte zum Beispiel Quaterrylen dar, für das aus Löslichkeitsgründen bisher kein vollständiges UV-Spektrum erstellt worden war. Bruchteile eines Milligramms wurden in der Siedehitze in 10ml TCB gelöst; es resultierte eine kräftig blau gefärbte Lösung. Nach Abkühlen auf unter 100°C wurde die noch deutlich blaue Lösung schnell filtriert und dann einige Wochen bei 91.5°C im Trockenschrank thermostatisiert. In dieser Zeit fällt aus der nur noch schwach übersättigten Lösung wenig Quaterrylen aus. Diese Lösung erwies sich bei der Meßtemperatur als hinreichend stabil. Bei Raumtemperatur war die Lösung immerhin noch so stabil, daß zwei in 10min aufeinanderfolgende UV-Messungen sich nur um 5% in den Extinktionen unterschieden (siehe Abbildung 32). In diesem wie auch in anderen Fällen ist der Schmelzpunkt auch ein Löslichkeitskriterium (Schmelzpunkt von Quaterrylen: > 700°C).

- Reaktive, gut lösliche aromatische Kohlenwasserstoffe.
Diese können in der Küvette vorgelegt werden. Nach Zugabe von TCB (3.00ml; 20°C) wird thermostatisiert (15min). Während dieser Zeit geht auch der Kohlenwasserstoff in Lösung. In ein vortariertes Aluminiumschiffchen wird MSA in Form kompakter Kristalle eingewogen. Die Zugabe von MSA muß schnell und unter darauffolgendem Umschütteln der Küvette erfolgen (Rücktarieren des Schiffchens). Nach 1 bis 2min, gegebenenfalls aber auch wesentlich früher, wird mit dem Messen begonnen.

- Reaktive, schwer lösliche aromatische Kohlenwasserstoffe.
Wie schon früher ausgeführt, kann das Lösen schwerlöslicher Kohlenwasserstoffe innerhalb oder außerhalb der Küvette erfolgen. Hierbei ist zu beachten, daß gelöste aromatische Kohlenwasserstoffe sehr photooxidabel sein können.

Wie wurde nun eine experimentell günstige Konzentration der Reaktionspartner ermittelt? Die einzuwiegende Menge an Kohlenwasserstoff (in 3.00ml TCB bei 20°C) wurde mithilfe des UV-Spektrums und des Lambert-Beerschen-Gesetzes so bemessen, daß die resultierende Anfangsextinktion der längstwelligen intensivsten Bande einen Wert zwischen 0.2 und 1 erreichte, um die Empfindlichkeit des Spektrometers voll auszuschöpfen. Je nach Typ der Bande (α bzw. p) waren dazu zwischen 1 und 0.05mg erforderlich. In einigen Fällen wurden brauchbare Kinetiken mit einigen µg Substanz erhalten. Diese Tatsache demonstriert die Leistungsfähigkeit der UV-Methode. Bei sehr schnellen Reaktionen wurde mit Vorteil eine Anfangsextinktion zwischen 1 und 2 gewählt, da nach der Latenzzeit zwischen MSA-Zugabe und Meßbeginn die Extinktion unter 1 gesunken war.

Bei Führung nach pseudo 1.Ordnung kann mithilfe der MSA-Konzentration die Geschwindigkeit der Kohlenwasserstoff-Abreaktion gesteuert werden. Die einzuwiegende Menge MSA wurde so bemessen, daß die Reaktion möglichst in Stundenfrist zu etwa 75% abgelaufen war. Dieses Ziel konnte selten genug erreicht werden. Denn einerseits kann bei langsamen Reaktionen aufgrund des begrenzten Küvetten-Fassungsvermögens und der limitierten MSA-Löslichkeit (die Höchstgrenze liegt bei 450mg) nicht beliebig viel MSA zugesetzt werden. Andererseits sollten auch bei sehr schnellen Reaktionen Bedingungen pseudo 1.Ordnung eingehalten werden.

So erfolgte der mehr als 90%ige Umsatz von Hexacen trotz minimaler MSA-Einwaage (0.63mg) in weniger als 100 Sekunden. Das exogen reaktive Perylen reagierte trotz hoher MSA-Einwaage (217.00mg) erst in 3 Monaten zu etwa 75% ab.

Die Kinetiken bestanden aus wenigstens 20, meistens jedoch aus mehr als 30 Einzelmessungen. Die Extinktion wurde nach Möglichkeit in äquidistanten Schritten zwei Halbwertszeiten lang gegen die Zeit aufgenommen. Falls keine Überlappung mit der Absorption des Addukts auftritt, sollte die Extinktion am Reaktionsende gegen Null gehen. Durch Messen der Extinktion nach sieben bis zehn Halbwertszeiten wurde diese Annahme voll bestätigt. In diesen Fällen wird durch Auftragen von ln(E) gegen die Zeit eine Gerade mit hervorragender Linearität erhalten (ein Beispiel zeigt Abbildung 33).

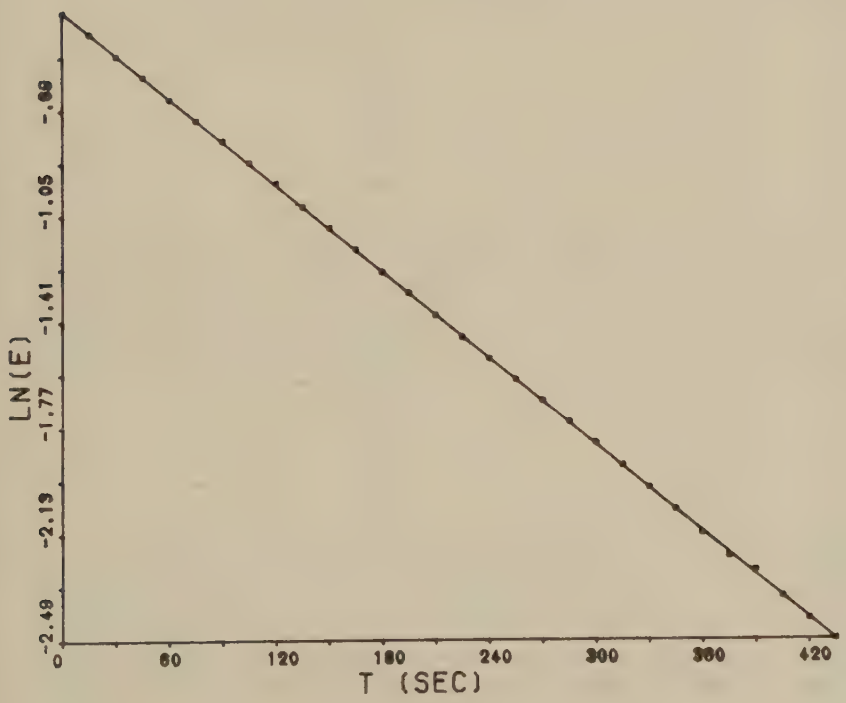


Abbildung 33. Kinetik der Diels-Alder- Reaktion von Tetraceno-(2'.3',1.2)-pyren mit Maleinsäureanhydrid (91.5°C; 1,2,4-Trichlorbenzol; Meßwellenlänge 540nm)

Der mittlere Fehler zweier Messungen übersteigt dann 3% nicht. Doch nicht immer war die Meßbande vom intensiven p-Typ, dessen logε zwischen 3 und 5 liegt. Bei Reaktionen, deren Meßbande vom intensitätsschwachen α-Typ (logε 2 bis3) war, mußte die Kohlenwasserstoff-Konzentration entsprechend hoch gewählt werden. Bedingt durch Spurenverunreinigungen oder Überlappungen mit langwelligen Ausläufern des Diels-Alder-Addukts oder des Maleinsäureanhydrids ging die Extinktion dann nicht gegen Null zurück und mußte gegen die konstante Endextinktion, E_∞, gemessen nach beendeter Reaktion, korrigiert werden. Wie das Beispiel in Abbildung 34 zeigt, erhält man auch in solchen Fällen befriedigende $\ln(E_{korr})$-Zeit-Diagramme.

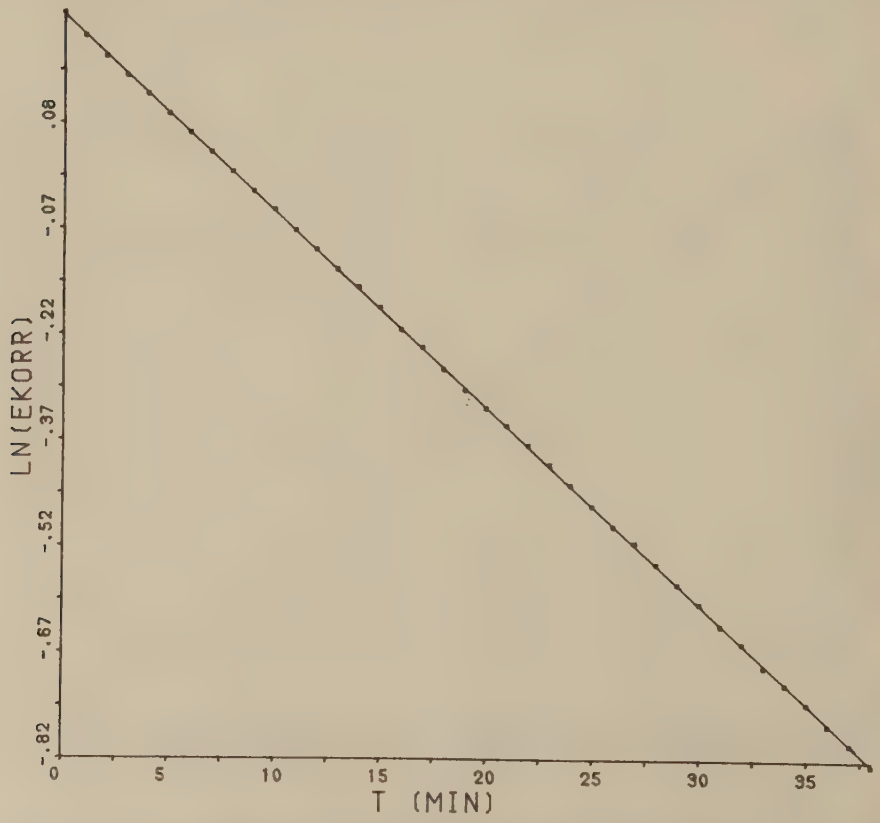


Abbildung 34. Kinetik der Diels-Alder-Reaktion von 1.2-Benzo-anthraceno -(2".3",6.7)-pyren mit Maleinsäureanhydrid (91.5°C; 1,2,4-Trichlorbenzol; Meßwellenlänge 446.2nm).

Bei exogen reaktiven aromatischen Kohlenwasserstoffen, deren MSA-Addukte im Gegensatz zu den endogen reaktiven Kohlenwasserstoffen dehydrierungsempfindlich sind (vgl. Abschnitte 3.1.1, 3.1.2 und 3.1.3), ist abgesehen von den oben erwähnten apparativen Voreinstellungen eine abgeschmolzene Meßzelle notwendig, um die Reaktionslösung luftsauerstofffrei zu halten.

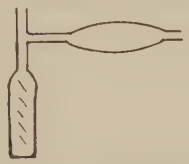
Da nämlich von den jeweiligen Perylenen oder Peropyrenen zur Erreichung einer Extinktion um E=1 nur etwa 0.1mg Substanz notwendig sind, und die Kohlenwasserstoff-Konzentration somit einen winzigen Wert von etwa 10^{-5}mol/l annimmt, reicht bereits der unter Normaldruck in Trichlorbenzol gelöste Luftsauerstoff aus, um die Kinetiken im in Abschnitt 3.1.1 diskutierten Sinne zu verfälschen. Weiterhin muß Diffusion von Luftsauerstoff von außen in die Reaktionslösung unterbunden werden.

Für solche Zwecke sind Quarzküvetten (1) mit angeschmolzenem "Corvar"-Stück geeignet.

(1)

Die zur Entgasung von leichtflüchtigen Lösungsmitteln normalerweise angewendete "freeze and pump"-Prozedur ist hier nicht durchführbar, da aufgrund des großen kubischen Ausdehnungskoeffizienten des 1,2,4-Trichlorbenzols die Quarzküvetten beim Auftauen gewöhnlich bersten. Die Apparatur (2) schafft hierbei Abhilfe:

(2)



Das MSA und der entsprechende Kohlenwasserstoff werden in den Küvettenteil eingewogen, das Lösungsmittel in den rechten Stutzen hineinpipettiert. Dieser wird dann am Ende abgeschmolzen. Das wechselseitige Einfrieren und Auftauen läßt sich daraufhin im auf circa 6ml erweiterten Seitenteil gefahrlos durchführen. Schließlich wird nach erfolgter Entgasung das Lösungsmittel in den Küvettenteil gegossen und unterhalb des Ansatzes vom Pumpenstück abgeschmolzen.

4.1.4 Bestimmung des Reaktionsvolumens

Für eine präzise Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten 2.Ordnung ist die Kenntnis des jeweiligen von der eingewogenen Menge MSA abhängigen Volumens notwendig.

Zur Bestimmung wurde durch Abschmelzen einer 5ml Meßpipette ein Mikro-Meßzylinder hergestellt. Nach Einfüllen von 3.00 ml TCB bei 20°C wurde bei 91.5°C thermostabilisiert und die Differenz der beiden Flüssigkeitsstände ermittelt. Der Versuch wurde mit jeweils 50, 100, 150, 200, 250, 300mg MSA wiederholt. Jeder Wert wurde zweimal ermittelt. Die erhaltenden Volumina (Summe aus 3.00ml und gemessener Differenz) wurden gegen die eingewogene Menge MSA aufgetragen. Es resultiert eine Gerade befriedigender Linearität (Abbildung 35).

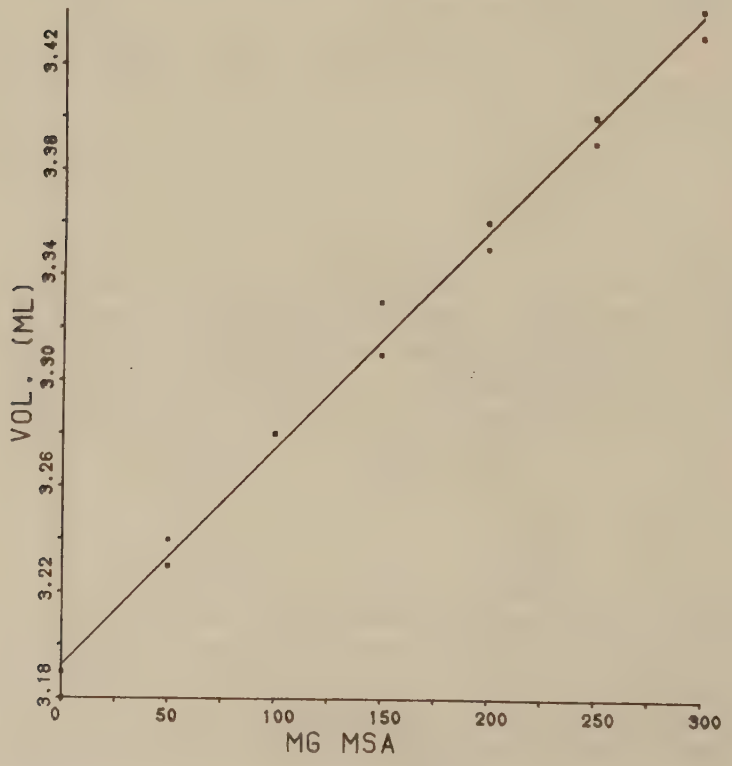


Abbildung 35. Volumen einer Lösung von MSA in 3.00ml TCB in Abhängigkeit von der MSA-Menge (mg) bei 91.5°C. Kleinste Quadrategleichung: Volumen (ml) = 3.1923 +0.000818*Menge MSA (mg).

4.1.5 Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten 2.Ordnung

Die Reaktionsgeschwindikeit der Diels-Alder-Addition von MSA an einen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoff folgt dem Geschwindigkeitsgesetz 2.Ordnung und ist daher von der molaren MSA-Konzentration (MSA) als auch von der Kohlenwasserstoff-Konzentration (KW) abhängig:

$$-\frac{d(KW)}{dt} = k2 \cdot (MSA) \cdot (KW)$$

Wird MSA in großem Konzentrationsüberschuß eingesetzt (Bedingung für Reaktion nach pseudo 1.Ordnung), so ergibt sich mit k2 • (MSA) = k1(pseudo)

$$-\frac{d(KW)}{dt} = k1(pseudo) \cdot (KW)$$

oder

$$\frac{d(KW)}{KW} = - k1(pseudo) \cdot dt$$

Die Integration liefert nun nach Umformung und Exponentation das bekannte Exponentialgesetz

$$(KW) = (KW)_o \cdot \exp(-k1(pseudo) \cdot t) \qquad (1)$$

Die Konzentration des aromatischen Kohlenwasserstoffs kann bequem UV-spektroskopisch vermessen werden, da sich seine längstwellige Absorptionsbande normalerweise nicht mit derjenigen des Addukts oder des Maleinsäureanhydrids überlappt.

Die Extinktion E (dimensionslos) ist nach dem Lambert-Beerschen Gesetz mit der molaren Konzentration verknüpft:

$$E = \varepsilon \cdot d \cdot (KW)$$

wobei ε den molaren Extinktionskoeffizienten (l/cmmol), d die Schichtdicke der Küvette (cm) bedeutet. Mit $C = \varepsilon \cdot d$ kann diese Beziehung auch folgendermaßen geschrieben werden

$$E = C \cdot (KW) \qquad (2)$$

(1) eingesetzt in (2) ergibt nach Wegkürzen von C

$$E = E_o \cdot \exp(-k1(pseudo) \cdot t)$$

Durch Logarithmieren wird die Gleichung einer Geraden erhalten:

$$\ln(E) = \ln(E_o) - k1(pseudo) \cdot t \qquad (3)$$

Wird also ln(E) gegen die Zeit t in einem Diagramm aufgetragen, so resultiert eine Gerade mit der Steigung -k1(pseudo) und dem Ordinatenabschnitt $\ln(E_o)$. Die optimale Gerade wird zweckmäßig nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate mit einem Computer-Programm ermittelt. Die Diagramme werden über einen Trommelplotter erstellt. Da die MSA-Konzentration während der Reaktion praktisch konstant bleibt (sie ändert sich bei einem 200-fachen molaren MSA-Überschuß maximal um 0.5%), kann die Geschwindigkeitskonstante 2.Ordnung, k2, entsprechend k2·(MSA) = k1(pseudo) durch Division von k1(pseudo) durch die MSA-Konzentration erhalten werden. Die MSA-Konzentration ihrerseits wird aus der MSA-Einwaage und dem korrigierten Volumen errechnet.

Ein Beispiel soll das Vorgehen demonstrieren.
Bei einer Einwaage von 110.95mg MSA errechnet sich das Volumen nach der in Abschnitt 4.1.4 angegebenen kleinsten-Quadrate-Gleichung wie folgt:

$$\begin{aligned} \text{Volumen (ml)} &= 3.1923 + 0.000818 \cdot 110.95 \\ &= 3.28 \end{aligned}$$

Für die MSA-Konzentration wird somit erhalten

$$\begin{aligned} (MSA) &= 110.95mg/98.06gmol^{-1}/3.28ml \\ &= 3.45 \cdot 10^{-1} mol/l \end{aligned}$$

Aus dem Computer-Ausdruck wird für k1(pseudo) der Wert 0.00287 (min^{-1}) abgelesen. Für die Geschwindigkeitskonstante wird somit schließlich ermittelt:

$$\begin{aligned} k2 &= 0.00287/60/3.45 \cdot 10^{-1} \quad (l/molsec) \\ &= 1.39 \cdot 10^{-4} \quad (l/molsec) \end{aligned}$$

4.2 Auswertung und Ergebnisse der kinetischen Messungen

In den Tabellen 19 bis 29 (Seite 148 bis 163) sind die kinetischen Kenngrößen für die Diels-Alder-Addition von MSA an endogen- sowie exogen-reagierende Kohlenwasserstoffe zusammengestellt (91.5°C; 1,2,4-Trichlorbenzol). Die Meßwellenlänge ist in nm angegeben und stellt nicht immer exakt die längstwellige intensivste Absorption des jeweiligen Kohlenwasserstoffs dar. Unter der Bezeichnung des Kohlenwasserstoffs ist die Nummer der Messung angegeben, die direkt mit der Diagrammnummer korrespondiert (Interessenten können die Diagrammsammlung bei D.Biermann, Institut für organische Chemie der Universität München, Karlsstraße 23, 8 München 2, einsehen). Der Gehalt an Kohlenwasserstoff ist zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten 2.Ordnung nicht notwendig, ist aber - da fast immer durch Wägung bestimmt - mit aufgenommen.

Wie in Abschnitt 4.1.5 kurz skizziert, wurde k2 über k1 (pseudo) und die MSA-Konzentration ermittelt. Aus Gründen der Zweckmäßigkeit ist der k2-Wert in der Tabelle mit 10^6 multipliziert. Der Mittelwert zweier Messungen ist darüber angegeben. In der Regel weichen zwei Messungen nicht mehr als 3% voneinander ab; Ausnahmen werden später in gesonderten Abschnitten behandelt. In den Tabellen sind auch die aus den Mittelwerten gebildeten 6+logk2-Werte mit aufgenommen.

4.2.1 Acene

Die kinetischen Daten der Acene sind in Tabelle 19 aufgelistet. Die Messungen der Addition von MSA an Tribenzanthracen und Tetrabenzanthracen sind schlecht reproduzierbar, wobei im Falle des Tetrabenzanthracen die Ursache in der langen Meßdauer zu suchen ist. Tribenzanthracen stellt jedoch einen Spezialfall (Abschnitt 4.4.2) dar. Hexacen und 1.2-Benzohexacen sind durch ihre Chinone stark verunreinigt. Da diese kurzwellig absorbieren, konnten die Kinetiken - wenn auch mit geringerer Genauigkeit - aufgenommen werden. Zusätzliche Komplikation trat durch die äußerst kleine (<0.03) erzielbare Extinktion auf.

4.2.2 Phene und Starphene

Die kinetischen Daten der Phene und Starphene sind in Tabelle 20 aufgelistet. Die Messungen der Addition von MSA an 3.4,9.10-Dibenzotetraphen weisen aufgrund der langen Meßzeit eine schlechte Reproduzierbarkeit auf. Bei Naphtho-(2'.3',6.7)-pentaphen absorbiert sowohl das Mono- als auch das Diaddukt bei der Meßwellenlänge, was die Auswertung erschwert und die Qualität der Messung mindert (vgl. Abschnitt 4.4.3). Aufgrund der großen Schwerlöslichkeit von 2.3-Benzo-naphtho-(2'.3',8.9)-picen läßt sich nur eine sehr kleine Meßextinktion realisieren (<0.012); dies führt zu erheblichen Streuungen der Meßwerte und damit zu einer schlechten Reproduzierbarkeit der beiden Messungen. Im Falle von 1.2-Benzo-phenanthreno-(9".10",3.4)-tetracen ist dies auf den hohen Verunreinigungsgrad der Substanz zurückzuführen.

4.2.3 Perylene und Coronene

Die kinetischen Daten der Perylene und Coronene sind in Tabelle 21 aufgeführt. Hier liegt die Reproduzierbarkeit zweier Messungen zwischen 1 und 6%.

4.2.4 Pyrene

Die kinetischen Daten der Pyrene sind in Tabelle 22 aufgeführt. Auch hier beträgt die Meßungenauigkeit in aller Regel etwa 3%, von folgenden Ausnahmen abgesehen: Die relativ kleine Meßextinktion führt ebenso wie beim 1.2-Benzo-naphtho-(2'.3',6.7)-pyren (E_o= 0.122 und 0.070) als auch beim Dianthraceno-(2'.3',3.4); (2".3",8.9)-pyren (E_o=0.154 und 0.151) zu schlechter Reproduzierbarkeit der beiden Messungen. 1.2-Benzo-anthraceno-(2'.3',6.7)-pyren ist stark verunreinigt. Im Falle von 4.5,8.9-Dibenzo-naphtho-(2'.3',1.2)-pyren ist für die schlechte Vergleichbarkeit der beiden Messungen zum einen die lange Meßzeit verantwortlich zu machen; zum anderen weicht das $\ln(E_{korr})$ - Zeit - Diagramm sehr stark von der Linearität ab. Die Ursache für dieses Verhalten ist bisher ungeklärt. Möglicherweise ist die Abreaktion einer reaktiveren Verunreinigung der eigentlichen Reaktion vorgeschaltet.

4.2.5 Fluoranthene

Die kinetischen Daten sind in Tabelle 23 aufgeführt. Auch hier treten gelegentlich Abweichungen bis zu 6% auf.

4.2.6 Substituierte Acene

Die kinetischen Daten der phenylsubstituierten Acene, der sterisch gehinderten phenylsubstituierten Acene sowie der methylsubstituierten Anthracene finden sich in den Tabellen 24 bis 26. Außer beim 9,10-Diphenylanthracen mit ungewöhnlich langer Meßdauer stimmen die Meßergebnisse in der Regel innerhalb 3% überein.

4.2.7 Exogen reaktive Perylene

Die kinetischen Daten sind in Tabelle 27 aufgeführt. Wie auch bei den übrigen exogen reaktiven Kohlenwasserstoffen sind Meßzeiten von einigen Wochen oder auch Monaten keine Seltenheit. Die Reproduzierbarkeit zweier Messungen liegt daher bestenfalls bei 6%.

4.2.8 Exogen reaktive Bisanthene, Rylene, Pyrene und Peropyrene

Die kinetischen Daten sind in Tabelle 28 aufgeführt. Sinngemäß gilt das Gleiche wie bei den exogen reaktiven Perylenen.

4.2.9 Zethrene

Die kinetischen Daten sind in Tabelle 29 aufgelistet. Bis auf die Heptazethrene sind die Meßwerte gut reproduzierbar.

Tabelle 19. Kinetische Daten der Acene (91.5°C; 1,2,4-Trichlorbenzol)

Kohlenwasserstoff (Meßwellenlänge) Nummer der Messung	Gehalt (mg) an KW	MSA	Vol. (ml)	(MSA) (mol/l)	kl(pseudo)	10^6k2 (l/molsec)	6+logk2
Anthracen (379)					(min^{-1})	2270	3.356
1511771	0.0384	10.00	3.20	$3.19\ 10^{-2}$	0.00442	2310	
1511774	0.0384	100.00	3.27	$3.12\ 10^{-1}$	0.0418	2230	
Tetraphen (385)					(min^{-1})	136	2.134
2211771	0.79	110.95	3.28	$3.45\ 10^{-1}$	0.00287	139	
2311771	0.55	212.17	3.37	$6.42\ 10^{-1}$	0.00514	133	
1.2,3.4-Dibenzanthracen (377)					(min^{-1})	67.4	1.829
0212771	1.57	182.32	3.34	$5.57\ 10^{-1}$	0.00224	67.0	
0612771	1.05	139.08	3.31	$4.28\ 10^{-1}$	0.00174	67.8	
1.2,5.6-Dibenzanthracen (397)					(h^{-1})	10.4	1.017
2411771	0.88	160.81	3.32	$4.94\ 10^{-1}$	0.0189	10.6	
0112771	0.98	182.37	3.34	$5.57\ 10^{-1}$	0.0203	10.1	
1.2,7.8-Dibenzanthracen (358.1)					(h^{-1})	10.4	1.017
2211771	0.223	133.90	3.30	$4.14\ 10^{-1}$	0.0152	10.2	
2211772	0.166	159.69	3.32	$4.91\ 10^{-1}$	0.0186	10.5	
1.2,3.4,5.6-Tribenzanthracen					(h^{-1})	3.42	0.534
0612771 (383.5)	0.25	194.78	3.35	$5.93\ 10^{-1}$	0.00847	3.97	
0612772	0.22	271.47	3.41	$8.12\ 10^{-1}$	0.00835	2.86	
Tetrabenzanthracen (384)					(h^{-1})	1.75	0.243
0301781	0.245	259.36	3.40	$7.78\ 10^{-1}$	0.00466	1.66	
0301782		260.60	3.41	$7.79\ 10^{-1}$	0.00512	1.83	
Tetracen (477)					(min^{-1})	94200	4.974
1611772	0.0344	1.34	3.19	$4.28\ 10^{-3}$	0.0244	95000	
1611774	0.130	10.54	3.20	$3.36\ 10^{-2}$	0.188	93300	
1.2-Benzotetracen (456; 448)					(min^{-1})	17000	4.230
0712771		22.00	3.21	$6.99\ 10^{-2}$	0.0736	17500	
0712772	0.35	23.31	3.21	$7.41\ 10^{-2}$	0.0730	16400	

1.2,3.4-Dibenzotetracen (430)					(min^{-1})	5910	3.772
0812771	0.701	52.50	3.24	$1.65\ 10^{-1}$	0.0586	5920	
0812772	0.762	55.63	3.24	$1.75\ 10^{-1}$	0.0619	5900	
1.2,7.8-Dibenzotetracen (440)					(min^{-1})	1230	3.090
1412771		89.28	3.27	$2.78\ 10^{-1}$	0.0207	1240	
1412772		88.46	3.26	$2.77\ 10^{-1}$	0.0201	1210	
1.2,9.10-Dibenzotetracen (436)					(min^{-1})	1200	3.079
0302791		142.62	3.31	$4.39\ 10^{-1}$	0.0321	1220	
0802791		101.45	3.28	$3.15\ 10^{-1}$	0.0221	1170	
1.2,3.4,7.8-Tribenzotetracen (433)					(min^{-1})	575	2.760
1212771	0.607	127.14	3.30	$3.93\ 10^{-1}$	0.0130	551	
1412771	0.681	151.54	3.32	$4.65\ 10^{-1}$	0.0167	599	
Tetrabenzotetracen (390)					(min^{-1})	238	2.377
1712771	0.15	237.77	3.39	$7.15\ 10^{-1}$	0.0103	240	
1712772	0.11	247.71	3.39	$7.45\ 10^{-1}$	0.0105	235	
Pentacen (581)					(sec^{-1})	1640000	6.215
1601781	0.143	2.29	3.19	$7.32\ 10^{-3}$	0.0125	1710000	
1601782	0.066	2.10	3.19	$6.71\ 10^{-3}$	0.0105	1560000	
1.2-Benzopentacen (553)					(sec^{-1})	447000	5.650
1201781	0.487	4.00	3.20	$1.27\ 10^{-2}$	0.00566	446000	
1201782	0.338	5.61	3.20	$1.79\ 10^{-2}$	0.00802	448000	
1.2,3.4-Dibenzopentacen (540)					(sec^{-1})	284000	5.453
1101781	0.043	5.15	3.20	$1.64\ 10^{-2}$	0.00469	286000	
1101782	0.038	7.47	3.20	$2.38\ 10^{-2}$	0.00671	282000	
1.2,8.9-Dibenzopentacen (528)					(min^{-1})	76500	4.884
1101781	0.317	14.14	3.20	$4.51\ 10^{-2}$	0.205	75800	
1101782	0.348	11.92	3.20	$3.80\ 10^{-2}$	0.176	77200	
Tetrabenzopentacen (502.5)					(min^{-1})	22000	4.342
0901781	0.495	19.86	3.21	$6.31\ 10^{-2}$	0.0817	21600	
0901782	0.546	19.79	3.21	$6.29\ 10^{-2}$	0.0846	22400	
Hexacen (680)					(sec^{-1})	6570000	6.818
2401781		0.63	3.19	$2.01\ 10^{-3}$	0.0126	6270000	
2401782		1.39	3.19	$4.44\ 10^{-3}$	0.0305	6870000	
1.2-Benzohexacen (658)					(sec^{-1})	3050000	6.484
2302792		2.00	3.19	$6.39\ 10^{-3}$	0.0160	2500000	
2502791		0.95	3.19	$3.04\ 10^{-3}$	0.0109	3590000	

Tabelle 20. Kinetische Daten der Phene und Starphene (91.5°C; 1,2,4-Trichlorbenzol)

Kohlenwasserstoff (Meßwellenlänge) Nummer der Messung	Gehalt (mg) an KW	 MSA	Vol. (ml)	(MSA) (mol/l)	k1(pseudo)	10^6k2 (l/molsec)	6+logk2
3.4-Benzotetraphen (393)					(min^{-1})	383	2.583
1905781	0.398	45.30	3.23	$1.43\ 10^{-1}$	0.00325	379	
1905782	0.278	38.84	3.22	$1.23\ 10^{-1}$	0.00285	386	
3.4,8.9-Dibenzotetraphen (403.5)					(h^{-1})	28.1	1.449
2002791	1.067	135.81	3.30	$4.20\ 10^{-1}$	0.0417	27.6	
2002792	0.870	172.11	3.33	$5.27\ 10^{-1}$	0.0541	28.5	
3.4-Benzo-naphtho-(1".2",8.9)-					(min^{-1})	56.6	1.753
3107801 tetraphen (414)	0.55	135.1	3.30	$4.17\ 10^{-1}$	0.00142	56.8	
3107802	0.40	221.0	3.37	$6.69\ 10^{-1}$	0.00226	56.3	
3.4,8.9,10.11-Tribenzotetraphen					(h^{-1})	16.5	1.217
0408801 (397)	1.35	236.19	3.39	$7.11\ 10^{-1}$	0.0421	16.4	
0408802	1.14	300.22	3.44	$8.90\ 10^{-1}$	0.0532	16.6	
Dinaphtho-(2'.1',1.2);(2".1",5.6)-					(min^{-1})	63.9	1.806
0402801 anthracen (408)		442.67	3.55	1.27	0.00499	65.5	
0402802		310.79	3.45	$9.19\ 10^{-1}$	0.00343	62.2	
Pentaphen (426.5)					(h^{-1})	66.1	1.820
2202781	0.58	80.33	3.26	$2.51\ 10^{-1}$	0.0602	66.6	
2202782	0.51	78.30	3.26	$2.45\ 10^{-1}$	0.0578	65.5	
3.4-Benzopentaphen (425)					(h^{-1})	55.1	1.741
1605781	0.72	88.67	3.26	$2.77\ 10^{-1}$	0.0538	54.0	
1605782	0.64	61.75	3.24	$1.94\ 10^{-1}$	0.0392	56.1	
3.4,9.10-Dibenzopentaphen (426)					(h^{-1})	8.09	0.908
2905781	0.192	170.32	3.33	$5.22\ 10^{-1}$	0.0162	8.62	
2905782	0.107	231.82	3.38	$6.99\ 10^{-1}$	0.0190	7.55	
1.2,5.6-Dibenzotetraphen (378)					(min^{-1})	142	2.152
1502791	0.252	282.40	3.42	$8.42\ 10^{-1}$	0.00719	142	
1502792	0.276	386.00	3.51	1.12	0.00956	142	

Tabelle 20. Fortsetzung

6.7-Benzopentaphen (391)						(h^{-1})	60.2	1.780
2401791		4.088	66.92	3.25	$2.10\ 10^{-1}$	0.0458	60.6	
2401792		3.559	65.90	3.25	$2.07\ 10^{-1}$	0.0446	59.8	
Naphtho-(2'.3',6.7)-pentaphen						(h^{-1})	58.4	1.766
1601791	(389.5)	0.643	86.90	3.26	$2.72\ 10^{-1}$	0.0547	55.9	
0702791		0.810	286.90	3.43	$8.53\ 10^{-1}$	0.187	60.9	
Naphtho-(2'.3',3.4)-pentaphen						(min^{-1})	99.2	1.997
1302791	(437.5)		298.39	3.44	$8.85\ 10^{-1}$	0.00526	99.1	
1302792			305.31	3.44	$9.05\ 10^{-1}$	0.00539	99.3	
Anthraceno-(2'.1',1.2)-anthracen						(min^{-1})	1060	3.025
1805781	(422)	0.24	33.88	3.22	$1.07\ 10^{-1}$	0.00677	1050	
1805782		0.15	39.24	3.22	$1.24\ 10^{-1}$	0.00794	1070	
Anthraceno-(2'.1',8.9)-tetraphen						(min^{-1})	475	2.677
2602791	(419)	0.43	241.66	3.39	$7.27\ 10^{-1}$	0.0201	461	
2602792		0.37	197.36	3.35	$6.01\ 10^{-1}$	0.0176	488	
Tetrapheno-(9'.8',8.9)-tetraphen						(min^{-1})	65.6	1.817
1008791	(419)		435.16	3.55	1.25	0.00494	65.9	
1608791			432.25	3.55	1.24	0.00486	65.3	
Tetrapheno-(6'.5',5.6)-tetraphen						(min^{-1})	160	2.204
1402791	(420)	0.169	358.02	3.49	1.05	0.00993	158	
1402792		0.236	364.26	3.49	1.06	0.0103	162	
2.3-Benzopicen (405.5)						(min^{-1})	277	2.442
1402791		0.979	288.79	3.43	$8.59\ 10^{-1}$	0.0141	274	
1402792		0.943	344.00	3.47	1.01	0.0169	279	
2.3,8.9-Dibenzopicen (428)						(min^{-1})	421	2.624
1902791		0.189	197.72	3.35	$6.02\ 10^{-1}$	0.0150	415	
1902792		0.426	200.67	3.36	$6.09\ 10^{-1}$	0.0156	427	
Tetrapheno-(4'.3',3.4)-tetraphen						(min^{-1})	844	2.926
1101791	(415)		90	3.27	$2.81\ 10^{-1}$	0.0145	860	
1201791			17.00	3.21	$5.40\ 10^{-2}$	0.00268	827	
Hexaphen (468)						(min^{-1})	6670	3.824
1702781			20.48	3.21	$6.51\ 10^{-2}$	0.0258	6610	
1702782			20.00	3.21	$6.35\ 10^{-2}$	0.0256	6720	

Tabelle 20. Fortsetzung

Kohlenwasserstoff (Meßwellenlänge) Nummer der Messung	Gehalt (mg) an KW	 MSA	Vol. (ml)	(MSA) (mol/l)	k1(pseudo)	10^6k2 (1/molsec)	6+logk2
Heptaphen (519)					(min^{-1})	9320	3.969
2002781		8.29	3.20	$2.64\ 10^{-2}$	0.0149	9410	
2002782		10.20	3.20	$3.25\ 10^{-2}$	0.0180	9230	
7.8-Benzoheptaphen (481.8)					(min^{-1})	7930	3.899
1602781	0.55	16.63	3.21	$5.28\ 10^{-2}$	0.0253	7990	
1602782	0.44	15.56	3.21	$4.94\ 10^{-2}$	0.0233	7860	
1.2,3.4,11.12,13.14-Tetrabenzo-					(min^{-1})	393	2.594
2901791 heptaphen (482)	0.632	179.26	3.34	$5.47\ 10^{-1}$	0.0129	393	
2901792	0.650	242.70	3.39	$7.30\ 10^{-1}$	0.0172	393	
Naphtho-(2'.1',1.2)-tetracen (475)					(min^{-1})	25500	4.407
1602781	0.29	10.65	3.20	$3.39\ 10^{-2}$	0.0505	24800	
1602782	0.33	10.20	3.20	$3.25\ 10^{-2}$	0.0508	26100	
2.3-Benzo-naphtho-(2'.3',8.9)-					(min^{-1})	26600	4.425
1201791 picen (443)		17.00	3.21	$5.40\ 10^{-2}$	0.0757	23400	
3101791		27.05	3.21	$8.59\ 10^{-2}$	0.153	29700	
Anthraceno-(2'.1',1.2)-tetracen					(min^{-1})	24800	4.394
1302791 (492)		55.35	3.24	$1.74\ 10^{-1}$	0.265	25400	
1302792		38.68	3.22	$1.23\ 10^{-1}$	0.178	24100	
Tetraceno-(2'.1',1.2)-tetracen					(min^{-1})	57700	4.761
1704801 (523)		15.31	3.20	$4.88\ 10^{-2}$	0.166	56700	
1704802		15.54	3.21	$4.94\ 10^{-2}$	0.174	58700	
1.2-Benzo-phenanthreno-(9".10",3.4)-					(min^{-1})	8490	3.929
1902781 tetracen (464)	0.26	16.90	3.21	$5.37\ 10^{-2}$	0.0283	8780	
1902782	0.37	11.68	3.20	$3.72\ 10^{-2}$	0.0183	8200	
Naphtho-(2'.3',1.2)-pentacen (542.5)					(sec^{-1})	234000	5.369
2102781		1.53	3.19	$4.89\ 10^{-3}$	0.00120	245000	
2102782		6.57	3.20	$2.09\ 10^{-2}$	0.00465	222000	

Tabelle 21. Kinetische Daten der Perylene und Coronene (91.5°C; 1,2,4-Trichlorbenzol)

Kohlenwasserstoff (Meßwellenlänge) Nummer der Messung	Gehalt (mg) an KW	MSA	Vol. (ml)	(MSA) (mol/l)	k1(pseudo)	10^6k2 (l/molsec)	6+logk2
Naphtho-(2'.3',2.3)-perylen (449)					(min^{-1})	403	2.605
1403791		323.37	3.46	$9.53\ 10^{-1}$	0.0225	393	
1403792		262.65	3.41	$7.85\ 10^{-1}$	0.0194	412	
1.12-Benzo-naphtho-(2'.3',2.3)-					(min^{-1})	84.8	1.928
1903791 perylen (400)	0.075	365.0	3.49	1.07	0.00529	82.4	
1903792	0.068	330.0	3.46	$9.73\ 10^{-1}$	0.00509	87.2	
1.12-Benzo-naphtho-(2'.3',4.5)-					(min^{-1})	1090	3.037
2003791 perylen (454)	0.093	359.73	3.49	1.05	0.0668	1060	
2003792	0.062	319.15	3.45	$9.43\ 10^{-1}$	0.0628	1110	
1.12-Benzo-dinaphtho-(2'.3',2.3);(2".3",8.9)-					(min^{-1})	1180	3.072
2003791 perylen (460)	0.087	141.37	3.31	$4.36\ 10^{-1}$	0.0302	1150	
2003792	0.106	115.12	3.29	$3.57\ 10^{-1}$	0.0257	1200	
Anthraceno-(1'.4',1.12)-perylen					(min^{-1})	534	2.728
2103791 (460)		366.96	3.49	1.07	0.0332	517	
2103792		378.63	3.50	1.10	0.0363	550	
Tetranaphthopentacen (485)					(min^{-1})	180	2.255
0603791		332.88	3.46	$9.81\ 10^{-1}$	0.0105	178	
0603792		393.32	3.51	1.14	0.0124	181	
Naphtho-(2'.3',1.2)-coronen (446)					(min^{-1})	297	2.473
1001791	1.015	155.94	3.32	$4.79\ 10^{-1}$	0.00838	292	
1001792	0.966	137.83	3.31	$4.25\ 10^{-1}$	0.00767	301	
Anthraceno-(2'.3',1.2)-coronen					(min^{-1})	16800	4.225
0501791 (495)	0.109	32.00	3.22	$1.01\ 10^{-1}$	0.101	16700	
0501792	0.220	44.90	3.23	$1.42\ 10^{-1}$	0.144	16900	
Tetraceno-(2'.3',1.2)-coronen					(sec^{-1})	430000	5.633
1207801 (580)		1.85	3.19	$5.91\ 10^{-3}$	0.00257	435000	
1207802		4.31	3.20	$1.37\ 10^{-2}$	0.00581	424000	

Tabelle 22. Kinetische Daten der Pyrene (91.5°C; 1,2,4-Trichlorbenzol)

Kohlenwasserstoff (Meßwellenlänge) Nummer der Messung	Gehalt (mg) an KW	MSA	Vol. (ml)	(MSA) (mol/l)	k1(pseudo)	10^6k2 (l/molsec)	6+logk2
Naphtho-(2'.3',1.2)-pyren (387)					(min^{-1})	61.1	1.786
070781	0.68	308.00	3.44	$9.13\ 10^{-1}$	0.00330	60.2	
070782	1.15	285.66	3.43	$8.49\ 10^{-1}$	0.00316	62.0	
1.2-Benzo-naphtho-(2'.3',6.7)-					(min^{-1})	81.1	1.909
140781 pyren (399.5)	0.40	332.59	3.46	$9.80\ 10^{-1}$	0.00442	75.2	
140782	0.35	314.52	3.45	$9.30\ 10^{-1}$	0.00485	86.9	
Anthraceno-(2'.3',1.2)-pyren (446)					(min^{-1})	8030	3.905
1306781	0.405	32.37	3.22	$1.03\ 10^{-1}$	0.0481	7780	
1306782	0.462	28.23	3.22	$8.94\ 10^{-2}$	0.0444	8280	
1.2-Benzo-anthraceno-(2'.3',6.7)-					(min^{-1})	8430	3.926
1506781 pyren (446.2)	0.525	17.76	3.21	$5.64\ 10^{-2}$	0.0278	8220	
1506782	0.647	35.61	3.22	$1.13\ 10^{-1}$	0.0585	8630	
Tetraceno-(2'.3',1.2)-pyren (540)					(sec^{-1})	243000	5.386
1412791		4.40	3.20	$1.43\ 10^{-2}$	0.00342	239000	
1512791		6.26	3.20	$1.99\ 10^{-2}$	0.00491	247000	
Naphtho-(2'.3',3.4)-pyren (470;476)					(min^{-1})	2400	3.380
2006781	0.507	62.84	3.24	$1.98\ 10^{-1}$	0.0287	2420	
2006782	1.044	99.00	3.27	$3.09\ 10^{-1}$	0.0440	2370	
Phenanthreno-(2'.3',3.4)-pyren					(min^{-1})	142	2.152
3006781 (453)	0.07	263.63	3.41	$7.88\ 10^{-1}$	0.00666	141	
3006782	0.10	265.00	3.41	$7.93\ 10^{-1}$	0.00674	142	
Anthraceno-(2'.3',3.4)-pyren (555)					(sec^{-1})	84600	4.927
2702781	0.685	39.40	3.22	$1.25\ 10^{-1}$	0.0105	84000	
2702782	0.592	38.07	3.22	$1.21\ 10^{-1}$	0.0103	85100	
Tetraceno-(2'.3',3.4)-pyren (638)					(sec^{-1})	1440000	6.158
2302781	0.23	3.57	3.20	$1.14\ 10^{-2}$	0.0162	1420000	
2302782	0.137	1.50	3.19	$4.80\ 10^{-3}$	0.00700	1460000	

Tabelle 22. Fortsetzung

Kohlenwasserstoff (Meßwellenlänge) Nummer der Messung	Gehalt (mg) an KW	 MSA	Vol. (ml)	(MSA) (mol/l)	k1(pseudo)	10^6k2 (l/molsec)	6+logk2
1.2-Benzo-naphtho-(2".3",4.5)-					(min^{-1})	1630	3.212
2108801 pyren (445)	0.124	110.39	3.28	$3.43\ 10^{-1}$	0.0337	1640	
2108802	0.100	73.85	3.25	$2.32\ 10^{-1}$	0.0226	1620	
1.2-Benzo-anthraceno-(2".3",4.5)-					(sec^{-1})	65800	4.818
2509801 pyren (530)		7.38	3.20	$2.35\ 10^{-2}$	0.00152	64700	
2509802		6.44	3.20	$2.05\ 10^{-2}$	0.00137	66800	
1.2-Benzo-chryseno-(5".4",4.5)-					(min^{-1})	271	2.433
2309801 pyren (450)		206.67	3.36	$6.27\ 10^{-1}$	0.0101	268	
2309802		135.97	3.30	$4.20\ 10^{-1}$	0.00689	273	
1.2-Benzo-chryseno-(4".5",4.5)-					(min^{-1})	295	2.470
2409801 pyren (448)	0.081	124.60	3.29	$3.86\ 10^{-1}$	0.00682	294	
2409802	0.079	134.75	3.30	$4.16\ 10^{-1}$	0.00736	295	
1.2-Benzo-dinaphtho-(1".7",3.5);					(min^{-1})	287	2.458
2910801 (2"'.3"',9.10)-tetracen		390.13	3.51	1.13	0.0195	288	
2910802 (454)		456.02	3.57	1.30	0.0222	285	
1.2-Benzo-triphenyleno-(2".3",4.5)-					(min^{-1})	53.6	1.729
0611801 pyren (422)	0.089	479.90	3.58	1.37	0.00447	54.4	
0611802	0.128	408.29	3.53	1.16	0.00367	52.7	
1.2,8.9-Dibenzo-dinaphtho-(1'.7',3.5);					(min^{-1})	782	2.893
2509801 (1".7",10.12)-pentacen		70.96	3.25	$2.23\ 10^{-1}$	0.0104	777	
2509802 (500)		61.34	3.24	$1.93\ 10^{-1}$	0.00911	787	
1.2-Benzo-trinaphtho-(1".7",3.5);(7"'.1"',7.9);					(min^{-1})	423	2.626
2710801 (1""."7"",10.12)-pentacen		351.89	3.48	1.03	0.0261	422	
2710802 (488)		309.31	3.45	$9.14\ 10^{-1}$	0.o231	423	

Tabelle 22. Fortsetzung

Kohlenwasserstoff (Meßwellenlänge) Nummer der Messung	Gehalt (mg) an KW	 MSA	Vol. (ml)	(MSA) (mol/l)	k1(pseudo)	10^6k2 (l/molsec)	6+logk2
1.2-Benzo-trinaphtho-(1".7",3.5);(2"'.1"',7.8); 0411801 (1"".2"",9.10)-tetracen		383.70	3.51	1.11	(min^{-1}) 0.00395	59.8 59.3	1.777
0411802 (442)		416.45	3.53	1.20	0.00434	60.3	
Dinaphtho-(2'.3',1.2);(2".3",4.5)- 0502801 pyren (440)	0.068	75.00	3.25	$2.35\ 10^{-1}$	(min^{-1}) 0.0166	1160 1180	3.064
0502802	0.045	66.96	3.25	$2.10\ 10^{-1}$	0.0144	1140	
Dichryseno-(5'.4',1.2);(5".4",4.5)- 1502801 pyren (450)	0.070	458.75	3.57	1.31	(min^{-1}) 0.0160	204 204	2.310
1502802	0.067	308.40	3.44	$9.14\ 10^{-1}$	0.0112	204	
Dinaphtho-(2'.3',3.4);(2".3",9.10)- 2606781 pyren (516)	0.508	140.33	3.31	$4.32\ 10^{-1}$	(min^{-1}) 0.0202	794 779	2.900
2606782	0.642	117.05	3.29	$3.63\ 10^{-1}$	0.0176	808	
Dinaphtho-(2'.3',3.4);(2".3",8.9)- 2206781 pyren (580)	0.95	10.74	3.20	$3.42\ 10^{-2}$	(min^{-1}) 0.0474	23700 23100	4.375
2206782	0.96	21.49	3.21	$6.83\ 10^{-2}$	0.0995	24300	
Dianthraceno-(2'.3',3.4);(2".3",9.10)- 2906781 pyren (519)	0.38	21.4	3.21	$6.80\ 10^{-2}$	(min^{-1}) 0.126	34400 30900	4.537
2906782	0.47	23.4	3.21	$7.43\ 10^{-2}$	0.169	37900	
3.4,9.10-Dibenzo-naphtho-(2'.3',1.2)- 1707781 pyren (456)	1.95	295.25	3.43	$8.78\ 10^{-1}$	(min^{-1}) 0.0369	673 700	2.828
1707782	1.88	334.00	3.47	$9.82\ 10^{-1}$	0.0380	645	
3.4,6.7,9.10-Tribenzo-naphtho- 1202791 (2"".3"",1.2)-pyren	3.235	309.53	3.45	$9.15\ 10^{-1}$	(min^{-1}) 0.0218	408 397	2.611
1202792 (459)	3.130	358.04	3.49	1.05	0.0264	419	

Tabelle 22. Fortsetzung

Kohlenwasserstoff (Meßwellenlänge) Nummer der Messung	Gehalt (mg) an KW	 MSA	Vol. (ml)	(MSA) (mol/l)	k1(pseudo)	10^6k2 (l/molsec)	6+logk2
4.5,8.9-Dibenzo-naphtho-(2"'.3"',1.2)-					(h^{-1})	25.0	1.398
2802791 pyren (445)	0.60	281.18	3.42	$8.38\ 10^{-1}$	0.0799	26.5	
2802792	0.23	253.74	3.40	$7.61\ 10^{-1}$	0.0642	23.4	
1.2-Benzo-dinaphtho-(2".3",4.5);					(min^{-1})	774	2.889
0307781 (2"'.3"',8.9)-pyren (491)	0.983	293.60	3.43	$8.73\ 10^{-1}$	0.0405	773	
0307782	1.013	277.28	3.42	$8.27\ 10^{-1}$	0.0384	774	
Naphtho-(2".3",4.5)-pyreno-(1'.2',1.2)-					(min^{-1})	1760	3.246
0407781 pyren (490)	0.193	97.89	3.27	$3.05\ 10^{-1}$	0.0324	1770	
0407782	0.199	38.61	3.22	$1.22\ 10^{-1}$	0.0128	1750	
Dinaphtho-(1'.7',2.18);(7".1",9.11)-					(sec^{-1})	1120000	6.049
2402781 heptacen (681)	0.272	2.01	3.19	$6.43\ 10^{-3}$	0.00711	1110000	
2402782		4.27	3.20	$1.36\ 10^{-2}$	0.0152	1120000	
1.2,3.4,6.7,12.13-Tetrabenzopentacen					(h^{-1})	6.31	0.800
0301791 (406)	1.376	266.27	3.41	$7.96\ 10^{-1}$	0.0181	6.32	
0301792	0.694	240.41	3.39	$7.23\ 10^{-1}$	0.0164	6.30	
5.6,8.9,14.15,17.18-Tetrabenzoheptacen					(h^{-1})	1.57	0.196
0206781 (434)	0.223	298.77	3.44	$8.86\ 10^{-1}$	0.00447	1.40	
0206782	0.307	294.05	3.43	$8.74\ 10^{-1}$	0.00543	1.73	
Tetranaphtho-(3'.1',1.14);(3".1",4.5);(1"'.3"',7.8);					(min^{-1})	269	2.430
0601791 (3"".1"",11.12)-pentacen		189.62	3.34	$5.79\ 10^{-1}$	0.00933	269	
3101791 (505)		246.04	3.39	$7.40\ 10^{-1}$	0.0119	268	

Tabelle 23. Kinetische Daten der Fluoranthene (91.5°C; 1,2,4-Trichlorbenzol)

Kohlenwasserstoff (Meßwellenlänge) Nummer der Messung	Gehalt (mg) an KW	 MSA	Vol. (ml)	(MSA) (mol/l)	k1(pseudo)	10^6k2 (l/molsec)	6+logk2
Naphtho-(2'.3',3.4)-fluoranthen							
2803791 (415.5)		239.30	3.39	$7.20\ 10^{-1}$	(min^{-1})	54.3	1.735
2803792		146.46	3.31	$4.51\ 10^{-1}$	0.00228	52.8	
					0.00151	55.8	
Naphtho-(2'.3',10.11)-fluoranthen							
0204791 (515)	0.31	126.09	3.30	$3.90\ 10^{-1}$	(min^{-1})	1960	3.292
0204792	0.56	244.51	3.39	$7.36\ 10^{-1}$	0.0462	1970	
					0.0861	1950	
2.3-Benzo-naphtho-(2".3",11.12)-							
0304791 fluoranthen (506)		130.80	3.30	$4.04\ 10^{-1}$	(min^{-1})	1320	3.121
0304792		290.61	3.43	$8.64\ 10^{-1}$	0.0330	1360	
					0.0659	1270	
1.2,3.4-Dibenz-6.7-(peri-naphthylen)-							
0404791 anthracen (437)	0.19	377.66	3.50	1.10	(min^{-1})	35.7	1.553
0404792	0.14	304.16	3.44	$9.06\ 10^{-1}$	0.00228	34.5	
					0.00199	36.8	
7.10-o-Phenylen-5.6-benzo-naphtho-(2".3",2.3)-							
0504791 fluoranthen (540)	0.849	52.84	3.24	$1.66\ 10^{-1}$	(min^{-1})	5900	3.771
0504792	0.880	104.84	3.28	$3.26\ 10^{-1}$	0.0558	5600	
					0.121	6190	
2.3,6.7-Di-(peri-naphthylen)-							
0504791 anthracen (480)		137.91	3.31	$4.25\ 10^{-1}$	(min^{-1})	477	2.679
0504792		233.53	3.38	$7.05\ 10^{-1}$	0.0120	471	
					0.0204	482	

Tabelle 24. Kinetische Daten phenylsubstituierter Acene (91.5°C; 1,2,4-Trichlorbenzol)

Kohlenwasserstoff (Meßwellenlänge) Nummer der Messung	Gehalt (mg) an KW	MSA	Vol. (ml)	(MSA) (mol/l)	kl(pseudo)	10^6k2 (l/molsec)	6+logk2
6-Phenyl-1.2,3.4-dibenzanthracen					(min^{-1})	58.6	1.768
0703791 (390)	1.072	306.94	3.44	$9.10\ 10^{-1}$	0.00318	58.2	
0703792	0.912	342.79	3.47	1.01	0.00357	58.9	
2-Phenyltetracen (492)					(min^{-1})	86400	4.937
0902781	0.445	9.38	3.20	$2.99\ 10^{-2}$	0.155	86400	
0902782	0.398	7.89	3.20	$2.51\ 10^{-}$	0.130	86300	
2-Phenylpentacen (589.5)					(sec^{-1})	1300000	6.114
1002783	0.464	3.11	3.19	$9.94\ 10^{-3}$	0.0129	1300000	
1002784	0.363	3.23	3.19	$1.02\ 10^{-2}$	0.0133	1300000	
2,9-Diphenylpentacen (598.5)					(sec^{-1})	893000	5.951
1302781	0.290	4.42	3.20	$1.41\ 10^{-2}$	0.0128	908000	
1302782	0.23	2.16	3.19	$6.91\ 10^{-3}$	0.00606	877000	

Tabelle 25. Kinetische Daten der sterisch gehinderten phenyl-substituierten Acene (1.4-Addition) (91.5°C; 1,2,4-Trichlorbenzol)

Kohlenwasserstoff (Meßwellenlänge) Nummer der Messung	Gehalt (mg) an KW	MSA	Vol. (ml)	(MSA) (mol/l)	kl(pseudo)	10^6k2 (l/molsec)	6+logk2
9.10-Diphenylanthracen (397)					(h^{-1})	7.00	0.845
2509791	0.131	109.67	3.28	$3.41\ 10^{-1}$	0.00978	7.97	
0801801	0.14	95.58	3.27	$2.98\ 10^{-1}$	0.00646	6.02	
Rubren (525)					(h^{-1})	31.4	1.497
0610801	0.39	92.51	3.27	$2.89\ 10^{-1}$	0.0332	31.9	
0610802	0.21	69.74	3.25	$2.19\ 10^{-1}$	0.0243	30.8	

Tabelle 26. Kinetische Daten methylsubstituierter Anthracene (91.5°C; 1,2,4-Trichlorbenzol)

Kohlenwasserstoff (Meßwellenlänge) Nummer der Messung	Gehalt (mg) an KW	MSA	Vol. (ml)	(MSA) (mol/l)	k1(pseudo)	10^6k2 (l/molsec)	6+logk2
1-Methylanthracen (386)					(min^{-1})		
1411791	1.45	53.61	3.24	$1.69\ 10^{-1}$	0.0273	2670	3.427
1411792		31.26	3.22	$9.90\ 10^{-2}$	0.0157	2690	
						2640	
1.2-Dimethylanthracen (384)					(min^{-1})		
0805801	0.180	137.21	3.30	$4.24\ 10^{-1}$	0.0741	2940	3.468
0805802	0.161	118.74	3.29	$3.68\ 10^{-1}$	0.0655	2910	
						2970	
1.4-Dimethylanthracen (389)					(min^{-1})		
1511791	0.110	126.00	3.30	$3.89\ 10^{-1}$	0.0797	3370	3.528
1511792	0.108	74.76	3.25	$2.35\ 10^{-1}$	0.0468	3410	
						3320	
2.3-Dimethylanthracen (383)					(min^{-1})		
0805801		114.08	3.29	$3.54\ 10^{-1}$	0.0567	2700	3.431
0805802		180.04	3.24	$5.50\ 10^{-1}$	0.0900	2670	
						2730	

Tabelle 27. Kinetische Daten exogen reaktiver Perylene (91.5°C; 1,2,4-Trichlorbenzol)

Kohlenwasserstoff (Meßwellenlänge) Nummer der Messung	Gehalt (mg) an KW	 MSA	Vol. (ml)	(MSA) (mol/l)	k1(pseudo)	10^6k2 (l/molsec)	6+logk2
Perylen (442)					(d^{-1})	0.217	-0.664
0901801	0.018	96.0	3.27	$2.99\ 10^{-1}$	0.00604	0.234	
2202801	0.076	217.00	3.37	$6.57\ 10^{-1}$	0.0113	0.199	
2.3-Benzoperylen (440)					(min^{-1})	33.2	1.521
1906801	0.075	420.9	3.54	1.21	0.00251	34.6	
1906802	0.055	332.9	3.46	$9.81\ 10^{-1}$	0.00187	31.8	
2.3,10.11-Dibenzoperylen (442)					(min^{-1})	854	2.931
1405791	0.036	381.73	3.50	1.11	0.0567	851	
2008791	0.068	349.34	3.48	1.02	0.0524	856	
2.3,8.9-Dibenzoperylen (436)					(h^{-1})	0.358	-0.446
1110791	0.050	416.50	3.53	1.20	0.00145	0.336	
1110792	0.037	387.17	3.51	1.12	0.00153	0.379	
2.3,4.5,8.9,10.11-Tetrabenzo-					(min^{-1})	35.0	1.544
1505791 perylen (425)	0.16	433.71	3.55	1.25	0.00271	36.1	
1605791	0.30	418.70	3.53	1.21	0.00246	33.9	
1.12,4.5-Dibenzoperylen (410)					(h^{-1})	0.067	-1.174
0507791	0.062	338.21	3.47	$9.94\ 10^{-1}$	0.000251	0.070	
2208792		347.98	3.48	1.02	0.000235	0.064	
1.12,4.5,8.9-Tribenzoperylen (434)					(min^{-1})	71.6	1.855
2006801	0.028	325.96	3.46	$9.61\ 10^{-1}$	0.00419	72.7	
2006802		423.81	3.54	1.22	0.00516	70.5	
1.12-o-Phenylen-4.5,8.9-dibenzo-					(min^{-1})	225	2.352
2201801 perylen (432)		422	3.54	1.22	0.0166	227	
2401801		412.70	3.53	1.19	0.0159	223	

Tabelle 28. Kinetische Daten der exogen reaktiven Bisanthene, Rylene, Pyrene und Peropyrene (91.5°C; 1,2,4-Trichlorbenzol)

Kohlenwasserstoff (Meßwellenlänge) Nummer der Messung	Gehalt (mg) an KW	MSA	Vol. (ml)	(MSA) (mol/l)	k1(pseudo)	10^6k2 (l/molsec)	6+logk2
Bisanthen (667)					(sec^{-1})		
1807791	0.060	51.53	3.23	$1.63\ 10^{-1}$	0.00291	18900	4.276
2007791	0.055	131.20	3.30	$4.05\ 10^{-1}$	0.00806	19900	
1.14-Benzobisanthen (540)					(h^{-1})		
2709801		70.83	3.25	$2.22\ 10^{-1}$	0.0218	27.9	1.446
2709802		61.14	3.24	$1.92\ 10^{-1}$	0.0196	28.4	
Terrylen (565)					(h^{-1})		
0306801	0.047	243.05	3.39	$7.31\ 10^{-1}$	0.00517	2.10	0.322
0306802	0.037	94.88	3.27	$2.96\ 10^{-1}$	0.00238	2.23	
2.3,12.13-Dibenzoterrylen (560)					(min^{-1})		
0804801	0.028	454.57	3.56	1.30	0.00792	98.6	1.994
0804802	0.028	435.00	3.55	1.25	0.00713	102	
Quaterrylen (670)						95.1	
2406801					(h^{-1})		
3006801		275.0	3.42	$8.20\ 10^{-1}$	0.0240	8.56	0.932
		238.7	3.39	$7.18\ 10^{-1}$	0.0232	8.13	
2.3-Peri-naphthylen-pyren (475)						8.98	
0102801					(min^{-1})		
0102802	0.020	447.32	3.56	1.28	0.00677	84.6	1.927
	0.013	366.67	3.49	1.07	0.00520	88.2	
2.3,7.8-Di-(peri-naphthylen)-pyren (571)						81.0	
3007791					(min^{-1})		
3007792		255.00	3.40	$7.65\ 10^{-1}$	0.00435	94.4	1.975
		373.75	3.50	1.09	0.00615	94.8	
1.14,10.11-Dibenzoperopyren (482)						94.0	
0208791					(min^{-1})	1940	
2008791	0.113	139.40	3.31	$4.29\ 10^{-1}$	0.0535	2080	3.288
	0.058	129.65	3.30	$4.01\ 10^{-1}$	0.0431	1790	
1.14,7.8-Dibenzoperopyren (494)					(d^{-1})		
2102801	0.040	144.61	3.31	$4.46\ 10^{-1}$	0.0136	0.320	-0.495
0804801	0.035	294.11	3.43	$8.74\ 10^{-1}$	0.0217	0.353	
						0.287	

Tabelle 29. Kinetische Daten der Zethrene (91.5°C; 1,2,4-Trichlorbenzol)

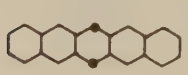
Kohlenwasserstoff (Meßwellenlänge) Nummer der Messung	Gehalt (mg) an KW	 MSA	Vol. (ml)	(MSA) (mol/l)	k1(pseudo)	$10^6 k_2$ (l/molsec)	$6+\log k_2$
Zethren (552; 572)					(sec^{-1})	12000	4.079
0308792		88.00	3.26	$2.75\ 10^{-1}$	0.00328	11900	
0608791		72.21	3.25	$2.27\ 10^{-1}$	0.00274	12100	
5.6-Benzozethren (630)					(sec^{-1})	403000	5.605
0608791		12.73	3.20	$4.06\ 10^{-2}$	0.0163	401000	
0708791		5.98	3.20	$1.91\ 10^{-2}$	0.00772	404000	
4.5,11.12-Dibenzozethren (530)					(h^{-1})	107	2.029
0611791	0.039	77.59	3.26	$2.43\ 10^{-1}$	0.0936	107	
0611792	0.032	64.47	3.25	$2.02\ 10^{-1}$	0.0779	107	
Heptazethren (585)					(min^{-1})	1150	3.061
3011791		25.62	3.21	$8.14\ 10^{-2}$	0.00590	1210	
3011792		46.00	3.23	$1.45\ 10^{-1}$	0.00942	1080	
4.5,12.13-Dibenzoheptazethren (580)					(min^{-1})	101	2.004
0912791		315.04	3.45	$9.31\ 10^{-1}$	0.00537	96.1	
0912792		439.57	3.55	1.26	0.00801	106	

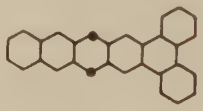
4.3 Bestimmung der Regiochemie

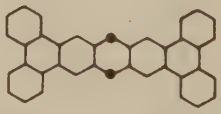
4.3.1 Endogen reaktive aromatische Kohlenwasserstoffe. Acene

Addiert sich MSA in einer endogenen Diels-Alder-Reaktion an einen aromatischen Kohlenwasserstoff, so entstehen zwei neue Chromophore, die, falls sie langwellig genug absorbieren, anhand ihrer charakteristischen UV-Bandenlagen identifiziert werden können. Die entstandenen Fragmente lassen dann Rückschlüße auf den Angriffsort des Maleinsäureanhydrids zu. Absorbiert das Addukt hingegen kurzwelliger als etwa 350nm, so ist seine Identifikation im Reaktionsgemisch wegen Überlappung mit langwelligen Ausläufern des Maleinsäureanhydrids UV-spektroskopisch kaum oder überhaupt nicht mehr möglich. In solchen Fällen muß das Addukt isoliert und dessen ungestörtes UV-Spektrum untersucht werden. Das ist für praktisch alle Acene sowie ihre Benzologen, Phene und Starphene der Fall, da ihre MSA-Addukte Benzol-, Naphthalin-, Phenanthren- und Chrysen-Fragmente, selten jedoch längerwellig absorbierende Chromophore enthalten.

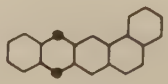
Für fast alle Acene wurde von Clar und Mitarbeitern sowie von verschiedenen anderen Autoren die Regiochemie durch Darstellung der entsprechenden Addukte und ihrer UV-spektrometrischen Untersuchung bestimmt.[63-74] Im Einklang mit weiteren Untersuchungen zum Beispiel der Singulett-Sauerstoff- oder der Benzin-Addition an Anthracen und seinen Benzologen ist die "9,10"-Position die reaktivste meso-Position. Entsprechend wurde für Pentacen und seine Benzologen die mediale meso-Position als reaktivste ermittelt, nachstehend durch Punkte markiert.



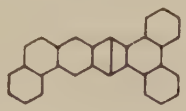


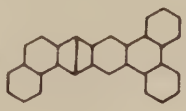


Tetracen besitzt zwei äquivalente meso-Positionen; die "Degeneration" wird durch Benzoanellierung aufgehoben. Und zwar ist jetzt die meso-Position reaktiver, die vom Anellierungsort weiter entfernt ist.



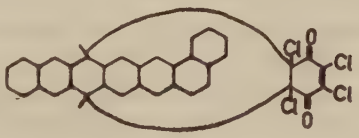
Aufgrund der UV-Spektren kann jedoch nicht entschieden werden, welches der beiden möglichen Addukte





beim Angriff von MSA auf Tribenzotetracen gebildet wird. Clar[70] favorisiert trotz uneindeutigen UV-Spektrums das linke Addukt, während gute Gründe (siehe allgemeiner Teil) für das Vorliegen des anderen Addukts sprechen.

Ebenso herrscht Unsicherheit im Falle von 1.2-Benzohexacen. Das nach Beendigung der Reaktion aufgenommene UV-Spektrum ist aufgrund von Chinon-Verunreinigungen zu diffus, um eine klare Aussage zuzulassen. Wie jedoch Clar[75] berichtet, wird beim Versuch, 1.2-Benzohexacen aus den Dihydro-Vorstufen in Trichlorbenzol mit einem Überschuß von Chloranil darzustellen, das Chloranil-Cycloaddukt isoliert,



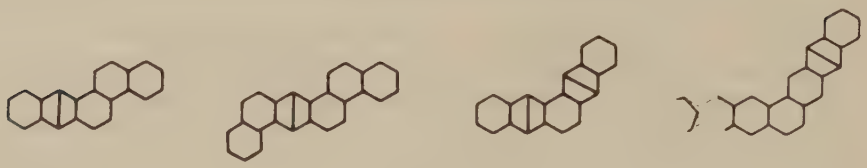
das offenbar durch Addition von Chloranil an intermediär gebildetes 1.2-Benzohexacen entstanden ist.

In allen untersuchten Fällen wurde nur ein Produkt isoliert. Wahrscheinlich ist der Reaktivitätsunterschied zwischen zwei meso-Positionen so groß, daß präparativ kein weiteres Produkt nachgewiesen werden kann. In Tabelle 2 (Abschnitt 2.1.1) sind die reaktiven meso-Positionen mit Punkten gekennzeichnet.

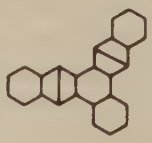
4.3.2 Phene und Starphene

In dieser Reihe bestimmten Clar und Mitarbeiter die Regiochemie einiger repräsentativer Vertreter durch Isolierung der Addukte und ihrer UV-spektrometrischen Untersuchung.

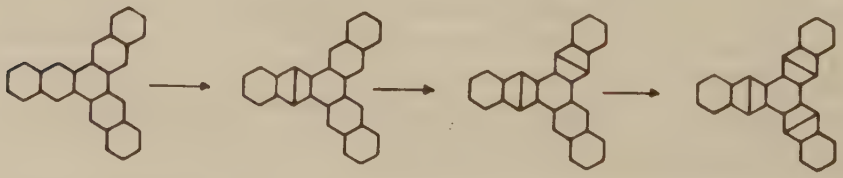
So addieren 3.4-Benzotetraphen, 3.4,8.9-Dibenzotetraphen, Pentaphen sowie Heptaphen an folgende Positionen:[76-79]



Darüber hinaus wurde in dieser Arbeit das MSA-Addukt von 6.7-Benzopentaphen isoliert, dessen UV-Spektrum einem schlecht aufgelöstem und um einige nm verschobenem Naphthalin-Spektrum entspricht, dem oberhalb 225nm ein Benzol-Spektrum überlagert ist (vgl. Abschnitt 4.4.2).

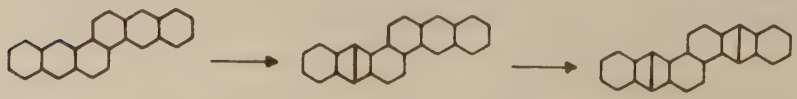


Weiterhin sprechen alle Befunde (vgl. Abschnitt 4.4.3) dafür, daß Naphtho-(2'.3',6.7)-pentaphen MSA in konsekutiven Reaktionen an folgende Positionen addiert:



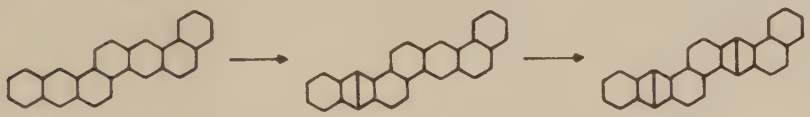
Durch Aufnehmen des UV-Spektrums nach erfolgter kinetischer Vermessung konnten weitere Angriffspositionen aufgeklärt werden. Die Banden sind zumeist im Vergleich zu UV-Spektren in Benzol durch den starken Lösungsmitteleffekt des Trichlorbenzols und durch den Einfluß der "Alkyl"-Substitution um einige nm bathochrom verschoben.

Während der Abreaktion von Anthraceno-(2'.1',1.2)-anthracen wird im UV-Spektrum immer deutlicher der Chromophor des Tetraphens sichtbar, der dann auch allmählich verschwindet:



Die gemessenen Bandenlagen (392, 383s, 366nm) stimmen abgesehen von den üblichen bathochromen Verschiebungen (siehe oben) nicht nur gut mit den Tetraphen-Absorptionen (384, 374, 358nm; n-Heptan) überein, darüber hinaus wird auch das Intensitätsmuster richtig wiedergegeben.

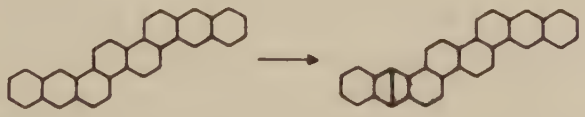
Bei der Addition von MSA an Anthraceno-(2'.1',8.9)-tetraphen entsteht zunächst der Chromophor des 1.2,5.6-Dibenzanthracens mit typischem Intensitätsmuster. Dieser reagiert in einer nachgeschalteten Reaktion ebenfalls mit MSA (Abschnitt: 4.4.4):



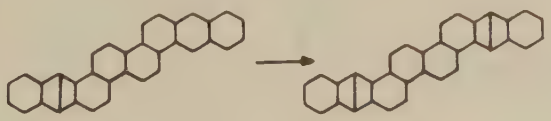
400, 389, 378nm

Zum Vergleich:
1.2,5.6-Dibenzanthracen in n-Heptan 394, 384, 374nm

Analog entsteht bei der Addition von MSA an Tetrapheno-(4'.3', 3.4)-tetraphen zuerst der 2.3-Benzopicen-Chromophor (406, 378s, 360s). Die zwei letzten Bandenlagen erscheinen verglichen mit denen des 2.3-Benzopicens (405.5, 383, 363nm) hypsochrom verschoben. Das ist hier bedingt durch den steilen Extinktionsanstieg des in großer Konzentration vorliegenden Maleinsäureanhydrids.



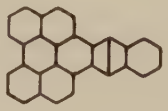
Nach einer Woche Reaktionszeit sind auch die Bandenlagen des "Zwischen-Chromophors" verschwunden und die charakteristischen Absorptionen des Chrysens werden gerade noch sichtbar: 370s, 362s, 347nm. Zum Vergleich (Chrysen in Methanol): 362, 352, 343nm.



4.3.3 Perylene und Coronene

Während bei den Acenen sowie den Phenen und Starphenen die Bestimmung der Regiochemie nach der UV-Methode nicht immer ganz einfach und eindeutig ist, entsteht bei der Abreaktion des Acen-Restes bei Perylenen und Coronenen der Chromophor eines peri-kondensierten Kohlenwasserstoffs. Dieser absorbiert im sichtbaren Bereich (was gelegentlich zu Komplikationen führen kann: Kapitel 4.4) und ist daher gut identifizierbar.

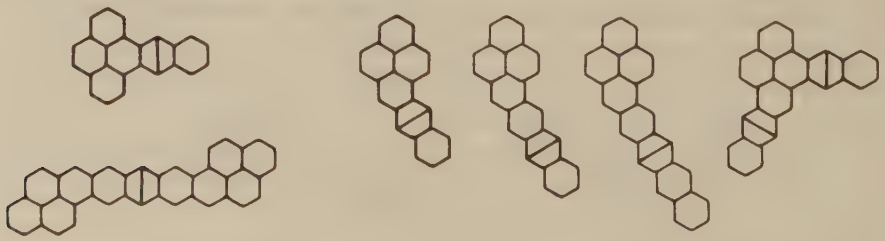
Clar und Mitarbeiter[80] haben auch auf diesem Gebiet einige Vorarbeit geleistet und die Konstitution der MSA-Addukte an Anthraceno-(1'.4',1.12)-perylen und Naphtho-(2'.3',1.2)-coronen aufgeklärt.



In dieser Arbeit konnte die Regiochemie der Addukte an Perylene sowie Coronene anhand UV-spektometrischer Untersuchungen bestimmt werden. Die zusammengefaßten Ergebnisse zeigt Tabelle 30.

4.3.4 Pyrene

Die Konstitution der Addukte einiger repräsentativer Pyrene wurde schon früher durch Isolierung der Addukte und Analyse ihrer UV-Spektren aufgeklärt.[81-84] So konnte die Regiochemie bei folgenden Pyrenen nachgewiesen werden (Dinaphthopyren reagiert zuerst am unteren, dann am waagerecht stehenden Anthracen-Ast):



Die neuesten Ergebnisse der UV-spektrometrischen Analyse sind in Tabelle 31 aufgeführt.

Tabelle 30. Übersicht über die UV-spektrometrische Bestimmung der Regiochemie der Addition von MSA an Perylene und Coronene [a]

Kohlenwasserstoff	UV-Absorptionen des Addukts (nm); darunter UV-Absorptionen des zugrundeliegenden Chromophors zum Vergleich (Lösungsmittel)						Referenz-Chromophor
Naphtho-(2'.3',2.3)-perylen	456 434	423 406	403 387	382 368		(MeOH/EtOH)	Perylen
1.12-Benzo-naphtho-(2'.3',2.3)-perylen							
1.12-Benzo-naphtho-(2'.3',4.5)-perylen	411[b] 406.5	399 387.5	377 367			(Benzol)	1.12-Benzoperylen
1.12-Benzo-dinaphtho- (2'.3',2.3)-(2".3",8.9)-perylen	432[b] 430	409 404	386 383			(Benzol)	1.12-Benzo-naphtho-(2'.3',2.3)-perylen
Anthraceno-(1'.4',1.12)-perylen	416[b] 406.5	391 387.5	371 367			(Benzol)	1.12-Benzoperylen
Tetranaphthopentacen							
Naphtho-(2'.3',1.2)-coronen	426[b] 420	416 410	409 402	393 388	387[b] 381	(Heptan)	Coronen
Anthraceno-(2'.3',1.2)-coronen	435 432	416 414	410 408	378 376	363 358	(Benzol)	1.2-Benzocoronen
Tetraceno-(2'.3',1.2)-coronen	379 376	363 358	348 343			(Benzol)	1.2-Benzocoronen

[a] es werden nur zuordnungsfähige Banden miteinander verglichen; [b] schwer zu lokalisierende Schulter

Tabelle 31. Übersicht über die UV-spektrometrische Bestimmung der Regiochemie der Addition von MSA an Pyrene [a]

Kohlenwasserstoff	UV-Absorptionen des Addukts (nm); darunter UV-Absorptionen des zugrundeliegenden Chromophors zum Vergleich					(Lösungsmittel)	Referenz-Chromophor
Naphtho-(2'.3',1.2)-pyren	378 371.5					(MeOH/EtOH)	Pyren
1.2-Benzo-naphtho-(2'.3',6.7)-pyren	385 366	373 357				(EtOH)	1.2-Benzopyren
Anthraceno-(2'.3',1.2)-pyren	380 366	370 357				(EtOH)	1.2-Benzopyren
1.2-Benzo-anthraceno-(2'.3',6.7)-pyren	375 372	365 362				(Benzol)	1.2,6.7-Dibenzo-pyren
Tetraceno-(2'.3',1.2)-pyren	381 366	370[b] 357	363[b] 348	347[b] 331.5		(EtOH)	1.2-Benzopyren
Naphtho-(2'.3',3.4)-pyren	378 371.5					(MeOH/EtOH)	Pyren
Phenanthreno-(2'.3',3.4)-pyren	378[b] 371.5					(MeOH/EtOH)	Pyren
Anthraceno-(2'.3',3.4)-pyren	409 403	392 384.5	372 363.5			(EtOH)	3.4-Benzopyren
Tetraceno-(2'.3',3.4)-pyren	410 403	393 384.5	373 363.5	353 347	340 330	(EtOH)	3.4-Benzopyren[c]

Tabelle 31. Fortsetzung

Kohlenwasserstoff	UV-Absorptionen des Addukts (nm); darunter UV-Absorptionen des zugrundeliegenden Chromophors zum Vergleich			(Lösungsmittel)	Referenz-Chromophor
1.2-Benzo-naphtho-(2".3",4.5)-pyren					
1.2-Benzo-anthraceno-(2".3",4.5)-pyren	400 396	383 378	364 360	(Benzol)	1.2,4.5-pyren
1.2-Benzo-chryseno-(5".4",4.5)-pyren					
1.2-Benzo-chryseno-(4".5",4.5)-pyren					
1.2-Benzo-dinaphtho-(1".7",3.5); (2"'.1"',9.10)-tetracen					
1.2-Benzo-triphenyleno-(2".3",4.5)-pyren					
1.2,8.9-Dibenzo-dinaphtho-(1'.7', 3.5);(1".7",10.12)-pentacen	385 366			(Heptan)	1.2-Benzopyren
1.2-Benzo-trinaphtho-(1".7",3.5); (7"'.1"',7.9);(1"".7"",10.12)-pentacen	418 406.5	390 387.5	370 367	(Benzol)	1.12-Benzoperylen

Tabelle 31. Fortsetzung

Kohlenwasserstoff	UV-Absorptionen des Addukts (nm); darunter UV-Absorptionen des zugrundeliegenden Chromophors zum Vergleich				(Lösungsmittel)	Referenz-Chromophor
1.2-Benzo-trinaphtho-(1".7",3.5); (2"'.1"',7.8);(1"".2"",9.10)-tetracen	375[b] 366				(Benzol)	1.2-Benzopyren
Dinaphtho-(2'.3',1.2);(2".3",4.5)-pyren	413 407.5	401 396	390 386	383[b] 375	(Benzol)	Naphtho-(2'.3',1.2)-pyren
Dichryseno-(5'.4',1.2);(5".4",4.5)-pyren						
Dinaphtho-(2'.3',3.4);(2".3",9.10)-pyren						
Dinaphtho-(2'.3',3.4);(2".3",8.9)-pyren	466 458	438 431	414 406	347 335	(Benzol)	Naphtho-(2'.3',3.4)-pyren
Dianthraceno-(2'.3',3.4);(2".3",9.10)-pyren						
3.4,9.10-Dibenzo-naphtho-(2'.3',1.2)-pyren						
3.4,6.7,9.10-Tribenzo-naphtho-(2'.3',1.2)-pyren	437 418				(Cyclohexan)	1.2,4.5,8.9-Tribenzopyren

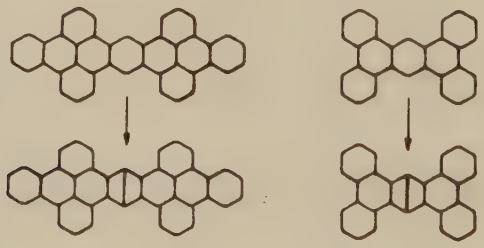
Tabelle 31. Fortsetzung

Kohlenwasserstoff	UV-Absorptionen des Addukts (nm); darunter UV-Absorptionen des zugrundeliegenden Chromophors						Referenz-Chromophor
4.5,8.9-Dibenzo-naphtho-(2'.3', 1.2)-pyren	436 433	412 397	388 375	368 356.5	341 332	(Benzol)	3.4,9.10-Dibenzo-pyren
1.2-Benzo-dinaphtho-(2".3",4.5); (2"'.3"',8.9)-pyren							
Naphtho-(2".3",4.5)-pyreno-(1'.2',1.2)-pyren	415 400	392 380				(Cyclohexan)	Pyreno-(1'.2',1.2)-pyren
Dinaphtho-(1'.7',2.18);(7".1", 9.11)-heptacen	411 403	390 384.5	374 363.5	354 347	342 330	(EtOH)	3.4-Benzopyren[c]
1.2,3.4,6.7,12.13-Tetrabenzo-pentacen							
5.6,8.9,14.15-Tetrabenzo-heptacen							
Tetranaphtho-(3'.1',1.14);(3".1", 4.5);(1"'.3"',7.8);(3"".1"", 11.12)-pentacen							

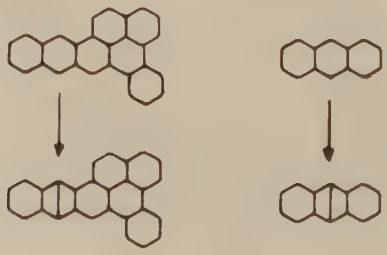
[a] es werden nur zuordnungsfähige Banden miteinander verglichen; [b] schwer zu lokalisierende Schulter; [c] Banden bei 464 und 436nm bzw. bei 466 und 438nm stammen vom 8,13-Dihydro-naphtho-(1'.7',2.16)-pentacen (460, 426nm in Benzol) bzw. vom 8,15-Dihydro-dinaphtho-heptacen (467.5 und 439nm).[83]

Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist das Erscheinen eines Pyren- oder gar 1.2-Benzopyren-Chromophors im UV-Spektrum des Reaktionsgemisches nur schwer erkennbar. Die zugrundeliegenden Kohlenwasserstoffe absorbieren kurzwellig und intensitätsschwach (λ_{max} (Pyren in MeOH/EtOH) = 371.5nm; λ_{max} (1.2-Benzopyren in EtOH) = 366nm); die Absorptionen der entsprechenden Addukt-Chromophore - deren Banden verursacht durch Substitution und Lösungsmittelshift gegenüber dem Referenz-Chromophor bathochrom verschoben sind - werden daher von der beginnenden MSA-Absorption ($\varepsilon_{350} \approx 10$) spürbar überlagert.

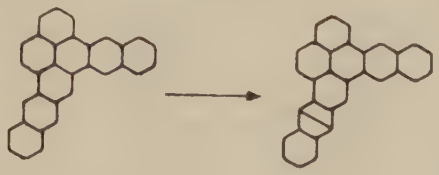
In den Fällen eines unauswertbaren Addukt-UV-Spektrums gibt es trotzdem keine Unsicherheit bezüglich der Regiochemie des MSA-Addukts, da alle untersuchten Pyrene als Acenologe aufzufassen sind, mit der Konsequenz analoger Regiochemie. So gibt es zum Beispiel keinen experimentellen Hinweis darauf, daß 5.6,8.9,14.15,17.18-Tetrabenzoheptacen nicht auch wie das Tetrabenzanthracen an



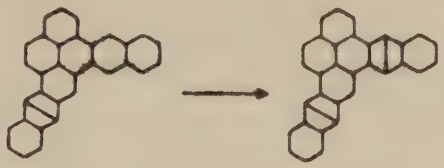
der mittleren Position von MSA angegriffen würde. Ganz entsprechend sollte sich 1.2-Benzo-naphtho-(2".3",4.5)-pyren regiochemisch wie ein modifiziertes Anthracen verhalten, wie es auch experimentell beobachtet wurde.[84]



Weiterhin ist aus der Tabelle zum Beispiel zu entnehmen, daß Dinaphtho-(2'.3',1.2);(2".3",4.5)-pyren zuerst am reaktiveren Seitenast abreagiert. Im UV-Spektrum des Reaktionsgemischs erscheinen die charakteristischen Banden des Naphtho-(2'.3',1.2)-pyrens:

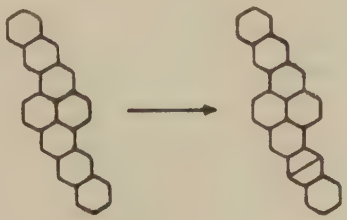


Nach genügend langer Wartezeit verschwinden diese und es ist nur noch die langwellige Bande des Pyren-Chromophors zu erkennen (gegenüber unsubstituiertem Pyren hier besonders stark bathochrom verschoben, da das Addukt UV-spektroskopisch ein hochsubstituiertes Pyren darstellt):

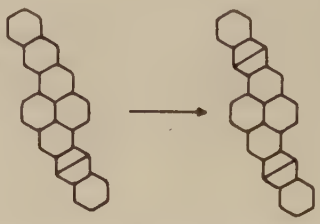


λ_{max}=373nm

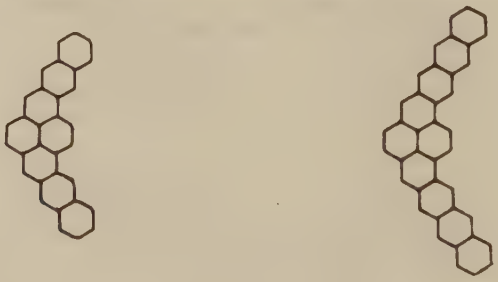
Die Abreaktion von Dinaphtho-(2'.3',3.4);(2".3",8.9)-pyren mit MSA stellt ebenfalls eine konsekutive Reaktion dar. Nach schneller Abreaktion (k2 = $23700 \cdot 10^{-6}$ l/molsec) eines Seitenastes sind im UV-Spektrum des Reaktionsgemisches in ausgezeichneter Auflösung die Banden eines modifizierten Naphtho-(2'.3',3.4)-pyren-Chromophors mit charakteristischem Intensitätsmuster erkennbar:



In langsamer Reaktion (zum Vergleich: k2 von Naphtho-(2'.3',3.4)-pyren = $2400 \cdot 10^{-6}$ l/molsec) reagiert der zweite Seitenast mit MSA ab. Nach genügend langer Wartezeit sind die Banden des "Zwischen-Chromophors" verschwunden und neue bei 382, 359 und 341nm erschienen (zum Vergleich: Pyren in MeOH/EtOH: λ_{max} = 371.5, 333.5, 318nm).

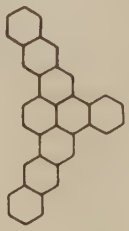


Beim entsprechenden syn-Isomeren Dinaphtho-(2'.3',3.4);(2".3", 9.10)-pyren und dem Dianthraceno-(2'.3',3.4);(2".3",9.10)-pyren sind die Intermediat-Chromophore nicht erkennbar, da nach relativ langsamer Bildung der Mono-Addukte (k2 = $794 \cdot 10^{-6}$ bzw. $34400 \cdot 10^{-6}$ l/molsec) dieser beiden Kohlenwasserstoffe die entstehenden Chro-



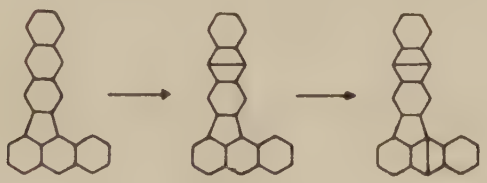
mophore des Naphtho-(2'.3',3.4)-pyrens bzw. des Anthraceno-(2'.3', 3.4)-pyrens signifikant schneller abreagieren (k2 ≈ $2400 \cdot 10^{-6}$ bzw. $84600 \cdot 10^{-6}$ l/molsec) und deshalb UV-spektrometrisch nicht identifiziert werden können.

Entsprechendes gilt für das 1.2-Benzo-dinaphtho-(2".3", 4.5);(2"'.3"',8.9)-pyren.

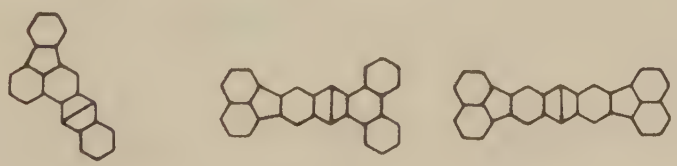


4.3.5 Fluoranthene

Die Struktur des Mono- bzw. des Di-Addukts von MSA an 2.3-Benzonaphtho-(2".3",11.12)-fluoranthen wurde von Lang et al[85] aufgeklärt. Das MSA greift zuerst die weniger stark verbrückte Anthracen-Seite des Moleküls an, daraufhin in einer langsameren Reaktion die andere:



Bei der Addition von MSA an Fluoranthene entsteht meistens der Chromophor des Fluoranthens selber, dessen Entstehen im UV-Spektrum des Reaktionsgemisches Anlaß zu einer scharfen Bande bei 365 bzw. 371nm gibt. Auf diese Weise konnte die Additionsrichtung des Maleinsäureanhydrids an Naphtho-(2'.3',3.4)-fluoranthen, 1.2,3.4-Dibenz-6.7-(peri-naphthylen)-anthracen und an 2.3,6.7-Di-(peri-naphthylen)-anthracen gesichert werden:

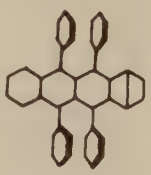


λ_{max} = 371 λ_{max} = 365 λ_{max} = 365nm

4.3.6 Substituierte Acene

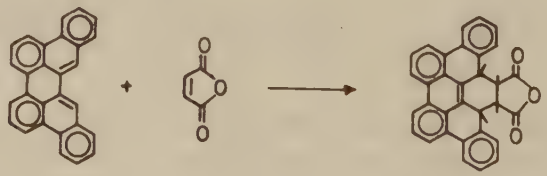
Es gibt keine experimentellen Hinweise darauf, daß die an terminalen Positionen phenyl-substituierten Acene sowie die untersuchten Methyl-Anthracene nicht an die gleichen meso-Positionen MSA addierten wie die zugrundeliegenden Kohlenwasserstoffe. Ob jedoch 2-Phenyltetracen MSA an die der Phenyl-Gruppe entferntere Position addiert oder nicht, konnte aufgrund experimenteller Befunde nicht geklärt werden, ist für den Zweck dieser Arbeit auch belanglos.

Andere Verhältnisse liegen bei 9,10-Diphenylanthracen und Rubren (5,6,11,12-Tetraphenyltetracen) vor. Beim 9,10-Diphenylanthracen ist die 1,4-Addition von Dienophilen wie MSA schon lange bekannt. Das nach Abreaktion des Rubrens aufgenommene UV-Spektrum bestätigt den Angriff des Maleinsäureanhydrids auf die 1,4-Position auch in diesem Fall. Es zeigt zwei breite Banden bei 406 und 387nm. Die relativ große bathochrome Verschiebung gegenüber Anthracen ist auf den Einfluß der vier Phenyl-Gruppen zurückzuführen.



4.3.7 Exogen reaktive aromatische Kohlenwasserstoffe

Für exogen reaktive Kohlenwasserstoffe liegen keine UV-Untersuchungen vor, die einwandfreie Rückschlüsse auf den Ort des MSA-Angriffes zuließen, da die Primäraddukte aufgrund ihrer Struktur zu kurzwellig absorbieren. Als ein Beispiel ist in Abbildung 36 das UV-Spektrum des isolierten Primäraddukts von MSA an 2.3,10.11-Dibenzoperylen gezeigt.



Im UV-Spektrum des Reaktionsgemisches ist hingegen nur eine Komponente der p-Progression bei 361nm zu erkennen. Die wenig intensive α-Bande bei 388.5nm wird jedoch von Spurenverunreinigungen verdeckt, die kurzwelligen Banden bei 343 und 326.5nm verschwinden bereits vollständig in den langwellig absorbierenden Ausläufern des in hoher Konzentration vorliegenden Maleinsäureanhydrids. Das Erkennen des verbleibenden Addukt-Chromophors als ein 1,8-Diphenylphenanthren-Derivat ist also nur mithilfe des isolierten Primäraddukts möglich.

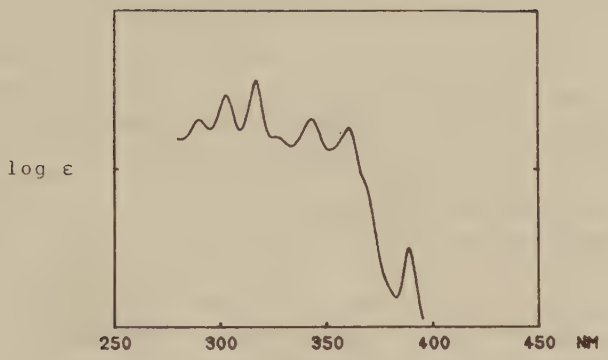


Abbildung 36. UV-Spektrum des Primäraddukts von MSA an 2.3,10.11-Dibenzoperylen (qualitativ in Benzol). λ_{max} = 388.5, 360.5, 343, 326.5, 317, 302.5, 290nm.

Nach Abreaktion von 1.12,4.5,8.9-Tribenzoperylen bzw. von 1.12-o-Phenylen-4.5,8.9-dibenzoperylen sind in den UV-Spektren der Reaktionsgemische Banden bei 432, 407, 385nm bzw. bei 417, 394 und 373nm zu erkennen, die Lage der α-Banden ist nicht ersichtlich.

Die meisten untersuchten Verbindungen reagierten so langsam, daß die zur UV-Untersuchung der Addukte notwendige "vollständige" Abreaktion Monate oder gar Jahre benötigt.

Aufgrund der Untersuchungen von Clar und Mitarbeitern und einiger anderer Autoren,[86-95] die die exogene MSA-Addition an Perylene, Rylene, Bisanthene, Pyrene und Peropyrene präparativ ausnutzten, gibt es jedoch hinsichtlich der Regiochemie keine Zweifel. Die reaktivsten Positionen sind in den Tabellen 14 bis 15 (Abschnitte 3.1.5 und 3.2.1) mit Punkten markiert.

Die Regiochemie der Zethrene ist außer beim Grundkörper Zethren weder aus den Addukt-UV-Spektren noch durch präparative Untersuchungen bekannt. In solchen Fällen helfen theoretische Argumente weiter (vgl. Kapitel 3.3). Nach Clar (pers. Mitteilung) entsteht aus Zethren nach Decarboxylierung das 2.3-Peri-naphthylen-pyren (spektroskopisch identifiziert).

4.4 Spezialfälle

4.4.1 Versuchte Addition von MSA an Naphthalin und dessen Benzologe

Trotz ungünstiger Voraussetzungen wurde versucht, die Addition von MSA an Naphthalin unter den üblichen Bedingungen auf UV-spektroskopischen Wege zu verfolgen (die IR-Methode versagte aufgrund des Fehlens einer geeigneten Meßbande).

Ein besonderes Problem stellte die Lage der intensivsten längstwelligen Napthalin-Bande (312nm) dar. Bei 312nm absorbiert das im Überschuß einzusetzende MSA (Bedingung für Reaktion pseudo 1.Ordnung!) so intensiv, daß die Naphthalin-Bande vollständig überdeckt wurde. Darüber hinaus konnte die Reaktion nicht mehr in 1cm-Küvetten durchgeführt werden, da Trichlorbenzol bei dieser Wellenlänge nicht mehr genug Licht zum Detektor passieren läßt. Als einziger Ausweg aus diesen Schwierigkeiten bei vollem Erhalt der für die Kinetik günstigen Bedingungen bot sich die Wahl dünnschichtiger Küvetten mit 0.1mm Schichtdicke an.

Die Reaktion selbst wurde zweckmäßigerweise (lange Laufzeit der Kinetik) in abgeschmolzenen 5ml-Ampullen, die jeweils mit 22.06mg Naphthalin, 108.18mg MSA und 3ml Trichlorbenzol gefüllt waren, durchgeführt. In Abstand bis zu 10 Tagen wurden die Ampullen aus dem bei 91.5°C gehaltenen Thermostaten entnommen und bis zur Messung bei Raumtemperatur gelagert. Insgesamt 14 Ampullen wurden nach erfolgter Reaktion (mehr als 3 Monate) UV-spektroskopisch untersucht. Innerhalb der Meßgenauigkeit konnte keine Addition beobachtet werden (vgl. Abbildung 1, Abschnitt 2.1.1).

Die Benzologen des Naphthalins absorbieren längerwellig. Ihre Vermessung konnte daher nach üblicher Methodik direkt in den 1cm-Küvetten erfolgen. Auch hier konnte innerhalb der Meßgenauigkeit keine Diels-Alder-Addition nachgewiesen werden.

4.4.2 1.2,3.4,5.6-Tribenzanthracen

Im Falle des 1.2,3.4,5.6-Tribenzanthracens mußte, um Linearität der ln(Ekorr') - Zeit-Beziehung zu erhalten, gegen eine zeitabhängige Endextinktion korrigiert werden. Die Ursache für die sich aufbauende Störextinktion konnte nicht geklärt werden.

4.4.3 Kinetik der Addition von Maleinsäureanhydrid an 6.7-Benzopentaphen und Naphtho-(2'.3',6.7)-pentaphen

Der Extinktionsverlauf der Kinetik der Addition von MSA an 6.7-Benzopentaphen entsprach nicht wie sonst einer Exponential-Abklingkurve. Die Extinktion nahm hingegen zuerst relativ schnell zu, erreichte ein Maximum und zeigte dann erst einen exponentiellen Abfall. Beim Naphtho-(2'.3',6.7)-pentaphen wurde das gleiche Phänomen beobachtet.

Wie sich herausstellte (die beiden Reaktionen sind im Abschnitt 2.2.2 eingehend besprochen), handelt es sich um konsekutive Reaktionen. Aus dem exponentiellen Abfall der Extinktionskurve gegen Ende der Reaktionen konnten die beiden Geschwindigkeitskonstanten trotzdem ermittelt werden (Tabelle 20).

4.4.4 Anthraceno-(2'.1',8.9)-tetraphen

Das von Cook [96] aus einer Elbs-Pyrolyse erhaltene Anthraceno-(2'.1',8.9)-tetraphen enthält ein Isomeres im Prozent-Bereich, nämlich das Anthraceno-(2'.1',1.2)-tetracen. Durch den Vergleich der beiden Vibrationskomponenten der p-Bande der Verunreinigung mit dem UV-Spektrum des von Clar [97] in einer unabhängigen Synthese erhaltenen Anthraceno-(2'.1',1.2)-tetracens wurde die Struktur sichergestellt. Zusätzliche Evidenz brachte die kinetische Vermessung der Addition an MSA bei 492nm. Die ermittelte Geschwindigkeitskonstante 2.Ordnung entspricht der für authentisches Anthraceno-(2'.1',1.2)-tetracen ($k2=24800 \cdot 10^{-6}$ l/molsec) erhaltenen.

Die Kinetik der Addition von MSA an Anthraceno-(2'.1',8.9)-tetraphen konnte ohne Beeinflußung durch die schnelle Anthraceno-(2'.1',1.2)-tetracen-Kinetik nach dessen Abreaktion selektiv bei 419nm aufgenommen werden ($k2=475 \cdot 10^{-6}$ l/molsec).

4.4.5 Tetrapheno-(4'.3',3.4)-tetraphen

Das von Clar[41] in seiner Struktur nicht erkannte Tetrapheno-(4'.3',3.4)-tetraphen enthält neben im Prozent-Bereich vorliegen-

dem 2.3-Benzo-naphtho-(2'.3',8.9)-picen noch eine weitere Verunreinigung, nämlich das Tetraceno-(2'.1',1.2)-tetracen (eine ausführliche Dikussion findet sich im Abschnitt 2.2.3).

Die diesen Verbindungen entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten 2.Ordnung konnten trotzdem einwandfrei vermessen werden. Dies war dem Umstand zu verdanken, daß das jeweils reaktivere Isomere auch längerwellig absorbiert. So wurde Tetraceno-(2'.1',1.2)-tetracen bei der Wellenlänge vermessen, bei der es selektiv absorbiert , nämlich 523nm (die anderen Komponenten absorbieren kürzerwellig). In einem neuen Ansatz wurde nach Abreaktion des Tetraceno-(2'.1',1.2)-tetracens die Kinetik der Addition von 2.3-Benzo-naphtho-(2'.3',8.9)-picen an MSA bei 443nm aufgenommen. Schließlich wurde in einem weiteren Ansatz nach einer gewissen Wartezeit (Abreaktion der reaktiveren Verunreinigungen) die Hauptkomponente bei 419nm vermessen (vgl. Tabelle 20). Jede Bestimmung wurde wie üblich zweimal vorgenommen.

4.4.6 1.2,3.4,11.12,13.14-Tetrabenzoheptaphen

Die Abreaktion von Tetrabenzoheptaphen mit MSA zeigte keinen gewöhnlichen Extinktionsverlauf, sondern war am Anfang von der eines noch unbekannten schneller reagierenden Chromophors überlagert (Absorption schon bei 516nm). Wird daher ln(Ekorr) (Ekorr ist die gegen die konstante Endextinktion korrigierte zeitabhängige Eduktextinktion) gegen die Zeit t in einem Diagramm aufgetragen, so wird die Superposition zweier Geraden erhalten, die zwei unterschiedlich schnelle Reaktionen symbolisieren (Abbildung 37).

Da die Verunreinigung weitaus schneller abregiert als die Hauptkomponente Tetrabenzoheptaphen, ließ sich deren Abreaktion zuerst bei 516nm verfolgen ($k2=21700 \cdot 10^{-6}$ l/molsec); im Prinzip wäre im Anschluß die Kinetik der Addition von MSA an Tetrabenzoheptaphen bei 482nm verfolgbar gewesen. Da jedoch genügend Material vorlag, wurde aus Trichlorbenzol umkristallisiertes Tetrabenzoheptaphen zur Bestimmung verwendet ($k2=393 \cdot 10^{-6}$ l/molsec).

Die Struktur der Verunreinigung konnte jedoch nicht aufgeklärt werden, da es an weiteren Informationen (vollständiges UV-Spektrum, PE- und MS-Untersuchungen) mangelte.

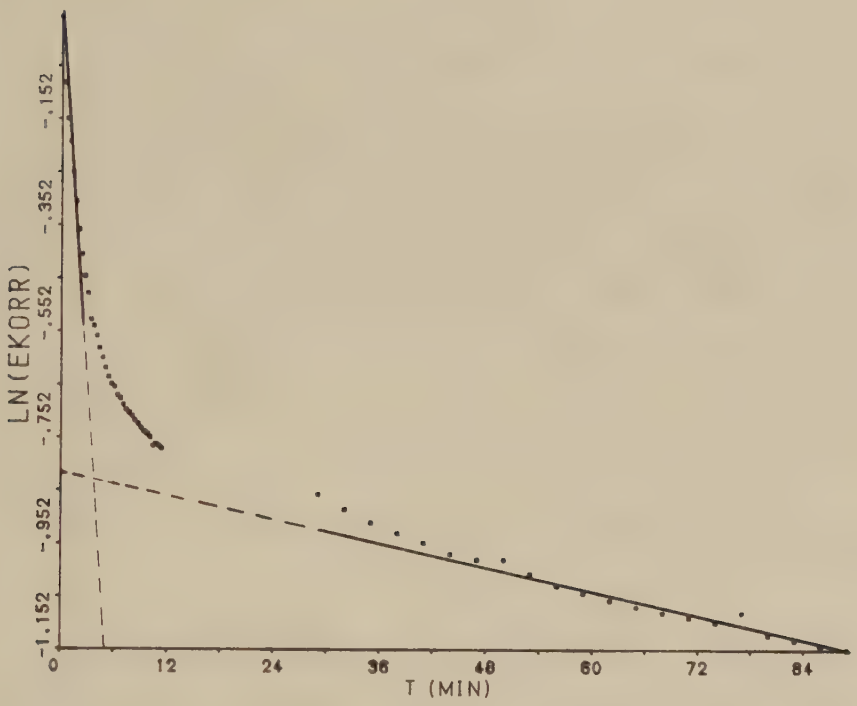
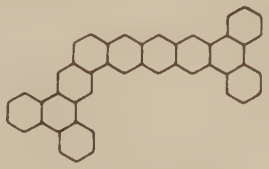


Abbildung 37. UV-spektrometrische Verfolgung der Kinetik der Addition von überschüssigem MSA an 1.2,3.4,11.12, 13.14-Tetrabenzoheptaphen, das mit einer schneller regierenden Komponente verunreinigt ist.

Aufgrund des k2-Wertes von $21700 \cdot 10^{-6}$ l/molsec und der UV-Bande bei 516nm könnte aber folgendes Tetrabenzoheptaphen-Isomeres als Verunreinigung in Frage kommen:



Nach aller Erfahrung sollte dessen Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung um $30000 \cdot 10^{-6}$ l/molsec liegen.

4.4.7 Naphtho-(2'.3',1.2)-perylen

Selbst bei der günstigsten Meßwellenlänge kann bei der UV-spektrometrischen Verfolgung der Addition von MSA an Naphtho-(2'.3',1.2)-perylen nur die Superposition der Extinktion des intensiver absorbierenden Edukts mit der des Produkts beobachtet werden. Die Auswertung kann daher nicht auf üblichem Wege erfolgen; es mußte vielmehr ein neuer Auswertungsformalismus abgeleitet werden.

Der Extinktionsabfall des Edukts wird durch die Exponentialfunktion

$$E_A = E_{A_o} \cdot e^{-kt}$$ beschrieben;

der Extinktionsanstieg des Addukts gehorcht folgender Gleichung:

$$E_B = E_{B\infty} \cdot (1-e^{-kt}),$$

wobei E_A und E_B die Edukt- bzw. die Produktextinktion zur Zeit t bedeuten; E_{A_o} die Anfangsextinktion des Edukts und $E_{B\infty}$ die Endextinktion des Produkts darstellen. Experimentell beobachtet wird die Summe der beiden Teilextinktionen E_A und E_B, somit folgt:

$$E = E_A + E_B$$
$$= E_{A_o} \cdot e^{-kt} + E_{B\infty} \cdot (1-e^{-kt}) .$$

Nach einigen mathematischen Umformungen ergibt sich

$$\frac{E - E_{B\infty}}{E_{A_o} - E_{B\infty}} = e^{-kt}$$

oder

$$\ln \frac{E - E_{B\infty}}{E_{A_o} - E_{B\infty}} = -kt$$

Wird also in einem Diagramm die linke Seite des Ausdrucks linear gegen die Zeit t aufgetragen, so läßt sich aus der (negativen) Steigung k1(pseudo) entnehmen (siehe Abbildung 38).

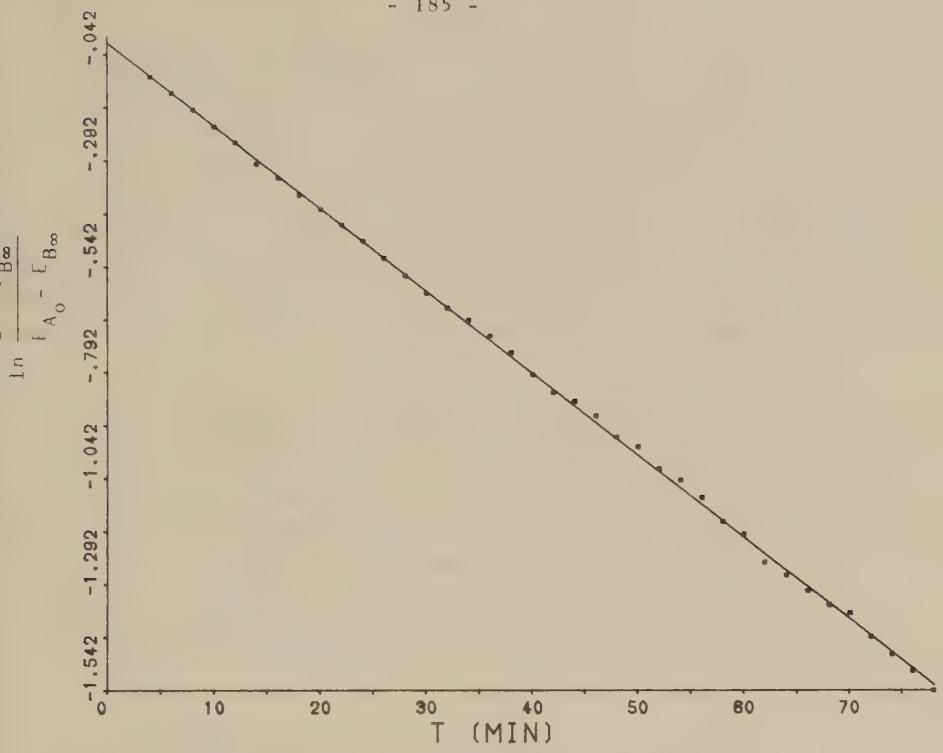


Abbildung 38. Kinetik der Addition von MSA an Naphtho-(2'.3', 2.3)-perylen (449nm; 91.5°C; 1,2,4-Trichlorbenzol; E_{A_o}= 0.390; E_{B_∞}= 0.180).

4.4.8 1.12-Benzo-naphtho-(2'.3',2.3)-perylen

Absorbiert hingegen das Additionsprodukt intensiver als das Edukt - wie im Falle des 1.12-Benzo-naphtho-(2'.3',2.3)-perylens - erkenntlich an der charakteristischen Extinktionszunahme während der gesamten Reaktion, läßt sich durch Auftragen von

$$\ln \frac{E_{B_\infty} - E}{E_{B_\infty} - E_{A_o}}$$

gegen t eine Gerade mit der Steigung -k erhalten. Abbildung 39 zeigt die resultierende Gerade.

Trotz des steigenden Extinktionsverlaufs konnte zu Beginn der Messung die Abreaktion einer Verunreinigung beobachtet werden,

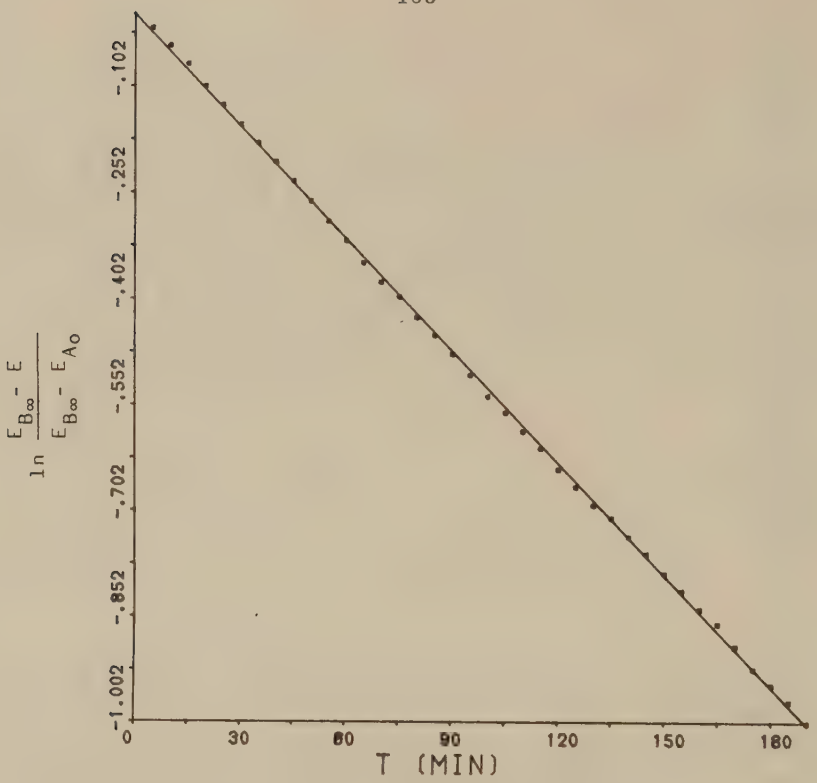


Abbildung 39. Kinetik der Addition von MSA an 1.12-Benzonaphtho-(2'.3',2.3)-perylen (400nm; 91.5°C; 1,2,4-Trichlorbenzol; E_{A_o} = 0.300; E_{B_∞} = 0.755).

da kurze Zeit ein Extinktionsabfall zu beobachten war. Nach aller Erfahrung mußte es sich um eine schneller reagierende Verunreinigung handeln. Das MS-Spektrum zeigte einen Molekülpeak bei 400, das PE-Spektrum Banden bei 6.90, 7.38, 7.86eV (temperaturprogrammierte Aufnahme). Alle Beobachtungen weisen auf Naphtho-(2'.3', 1.2)-coronen hin (Banden bei 6.88, 7.37, 7.86eV). Der Verunreinigungsgrad dürfte einige Prozent betragen.

4.4.9 Dinaphtho-(2'.3',1.2);(2".3",6.7)-pyren

Das Dinaphtho-(2'.3',1.2);(2".3",6.7)-pyren absorbiert außergewöhnlich kurzwellig (λ_{max} = 386nm in 1,2,4-Trichlorbenzol), so daß

von vorneherein wegen Bandenüberlappung mit den entstehenden Addukt-Chromophoren eine komplizierte Kinetik zu erwarten ist. Es wird also bei 386nm die Extinktions-Überlagerung mehrerer Komponenten, nämlich des Edukts, des Mono-Addukts (λ_{max}≈412nm) und des Di-Addukts (λ_{max}≈378nm) beobachtet. Darüber hinaus ist in der Ausgangsverbindung eine Verunreinigung enthalten. In der Tat ließ der experimentell ermittelte Extinktionsverlauf - erst Abfall, dann Anstieg - keine Auswertung zu. Die kinetische Vermessung bei anderen Wellenlängen brachte auch kein positives Ergebnis.

4.4.10 3.4,9.10-Dibenzo-naphtho-(2'.3',1.2)-pyren

Der vorliegende Kohlenwasserstoff ist stark verunreinigt. Er enthält neben der Hauptkomponente eine wesentlich langsamer regierende Verunreinigung (mit einer etwa 50-fachen Halbwertszeit). Die Kinetik konnte wegen des großen Reaktivitätsunterschieds der beiden Komponenten trotzdem einwandfrei aufgenommen werden (Abb. 40).

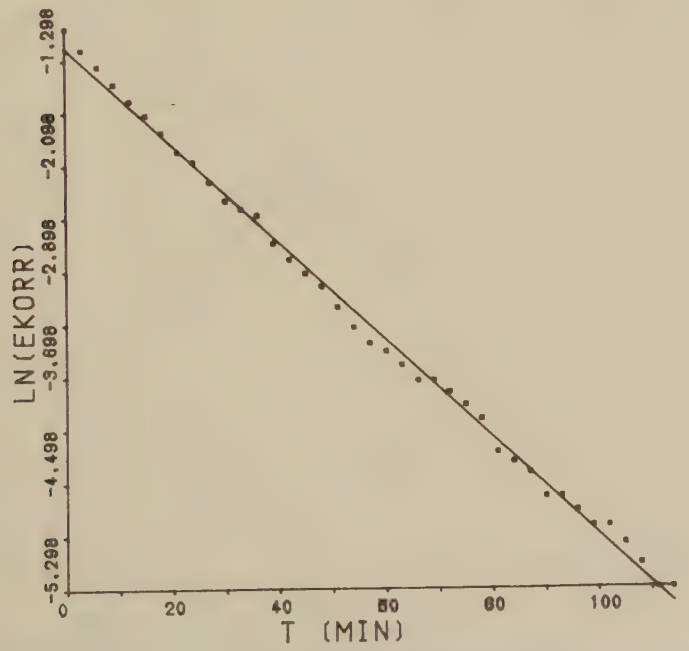


Abbildung 40. Kinetik der Addition von MSA an 3.4,9.10-Dibenzo-naphtho-(2'.3',1.2)-pyren (456nm; 91.5°C; 1,2,4-Trichlorbenzol).

4.4.11 4.5,8.9-Dibenzo-naphtho-(2'.3',1.2)-pyren

Da auch hier wie im Falle des 1.12-Benzo-naphtho-(2'.3',2.3)-perylens (Abschnitt 4.4.8) das Additionsprodukt intensiver bei der Meßwellenlänge absorbiert als das Edukt, läßt sich durch Auftragen von

$$\ln \frac{E_{B\infty} - E}{E_{B\infty} - E_{A_o}}$$

gegen die Zeit t eine Gerade mit der Steigung -k erhalten. Abbildung 41 zeigt die resultierende Gerade.

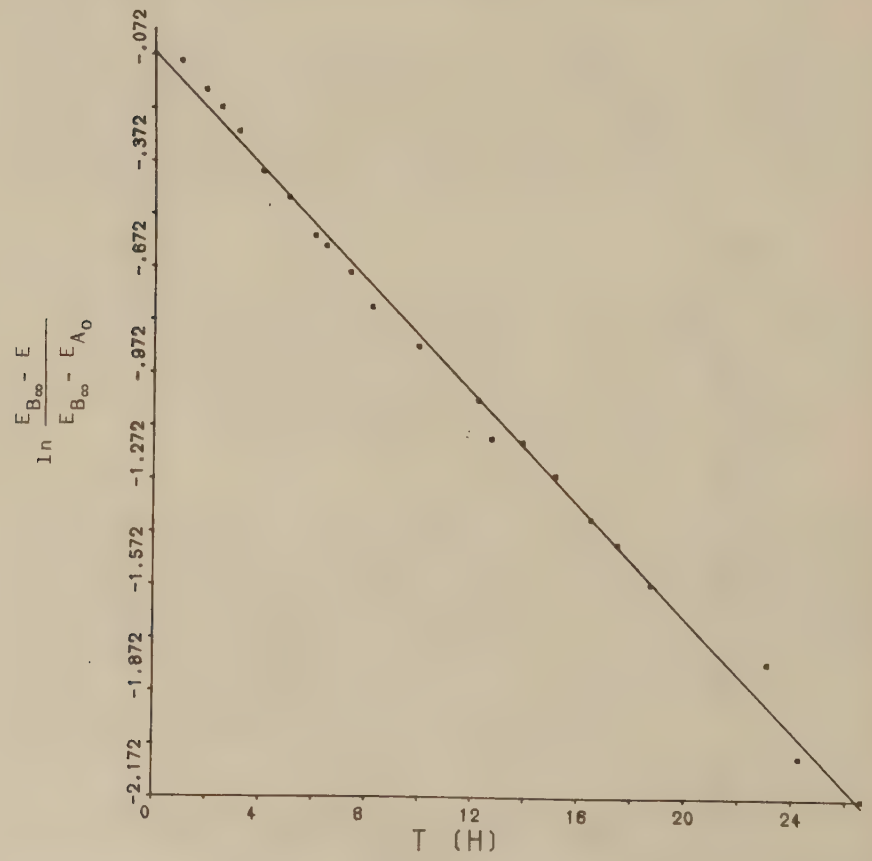


Abbildung 41. Kinetik der Addition von MSA an 4.5,8.9-Dibenzo-naphtho-(2'.3',1.2)-pyren (445nm; 91.5°C; 1,2,4-Trichlorbenzol; E_{A_o} = 0.190; $E_{B\infty}$ = 0.550).

4.4.12 1.12,4.5,8.9-Tribenzoperylen

1.12,4.5,8.9-Tribenzoperylen ist das Beispiel für einen exogen reaktiven Kohlenwasserstoff, dessen Abreaktion mit MSA keinen einfachen exponentiellen Extinktionsverlauf zeigt, da das Diels-Alder-Addukt intensiver als das Edukt absorbiert (434nm). Wie schon in den Abschnitten 4.4.8 und 4.4.11 demonstriert, kann durch Auftragen von

$$\ln \frac{E_{B\infty} - E}{E_{B\infty} - E_{A_o}}$$

gegen t eine Gerade mit der Steigung -k erhalten werden. Abbildung 42 zeigt das Resultat.

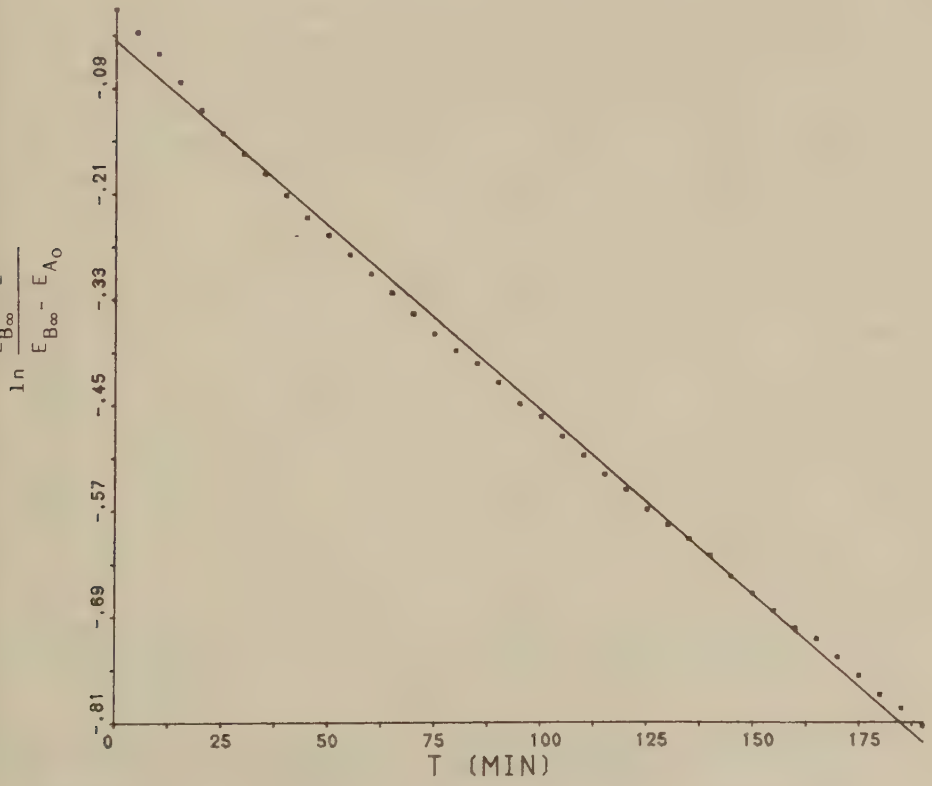


Abbildung 42. Kinetik der Addition von MSA an 1.12,4.5,8.9-Tribenzoperylen (434nm; 91.5°C; 1,2,4-Trichlorbenzol; $E_{A_o} = 0.110$; $E_{B\infty} = 0.415$).

4.4.13 1.12-o-Phenylen-4.5,8.9-dibenzoperylen

In diesem Fall resultiert der experimentell beobachtbare Extinktionsverlauf aus der Überlagerung der Eduktextinktion mit der des weniger intensiv absorbierenden Diels-Alder-Addukts. Nur wenn

$$\ln \frac{E - E_{B_\infty}}{E_{A_o} - E_{B_\infty}}$$

gegen die Zeit t aufgetragen wird, resultiert eine Gerade befriedigender Linearität mit der Steigung -k (siehe Abbildung 43; vgl. auch Abschnitt 4.4.7).

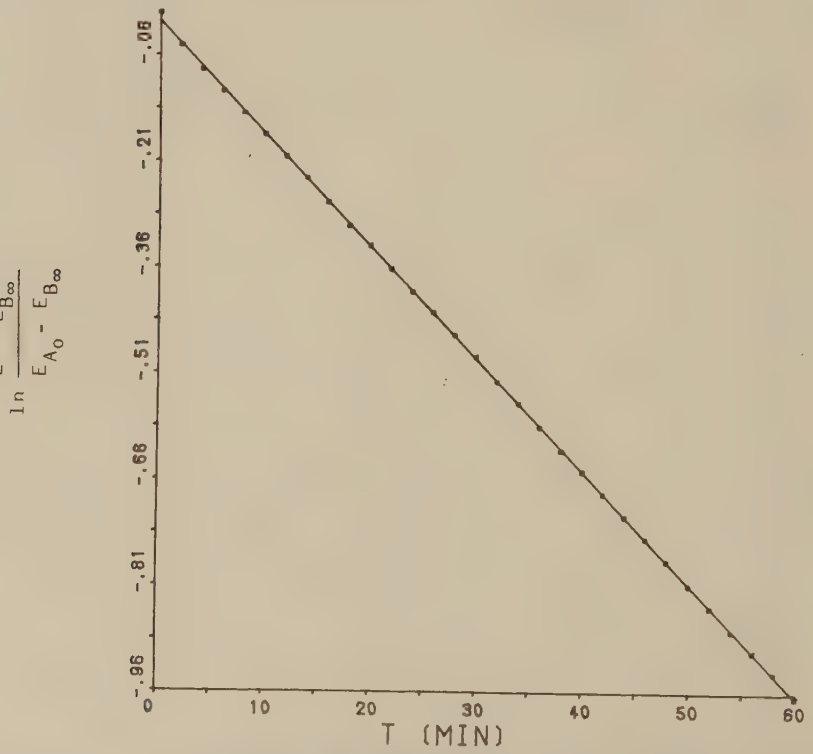


Abbildung 43. Kinetik der Addition von MSA an 1.12-o-Phenylen-4.5,8.9-Dibenzoperylen (432nm; 91.5°C; 1,2,4-Trichlorbenzol; E_{A_o} = 1.985; E_{B_∞} = 0.750).

4.5 Bestimmung der Aktivierungsparameter für einige ausgewählte endogen und exogen reaktive aromatische Kohlenwasserstoffe

Die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten 2.Ordnung wurde bei fünf äquidistanten Temperaturen zwischen 70.5 und 112.5°C durchgeführt. Die Ergebnisse (außer für 91.5°C) zeigen die Tabellen 32 bis 35 . Das Reaktionsvolumen wurde jeweils additiv aus dem linear interpolierten TCB-Volumen (3.00ml bei 20°C; 3.19ml bei 91.5 °C) und der durch den MSA-Gehalt verursachten Volumenexpansion (Vol_{MSA}(ml)=0.000818·Menge MSA (mg)) berechnet. Wie die Abbildungen 44 bis 45 zeigen, ergibt sich in allen Fällen außer beim 2.3,10.11-Dibenzoperylen und 4.5,12.13-Dibenzoheptazethren eine befriedigende Linearität der 6+logk2 - 1/T - Beziehung.

Die Arrheniussche Aktivierungsenergie sowie die Eyringschen Aktivierungsparameter wurden mit kombinierter Fehlerrechnung mithilfe des Computerprogramms ACTPAR[98] ermittelt (vgl. allgemeiner Teil). Der Fehlerrechnung liegen angegebene Fehler für die Geschwindigkeitskonstanten von 5% und für die Abweichungen von der Soll-Temperatur von 0.3°C zugrunde.

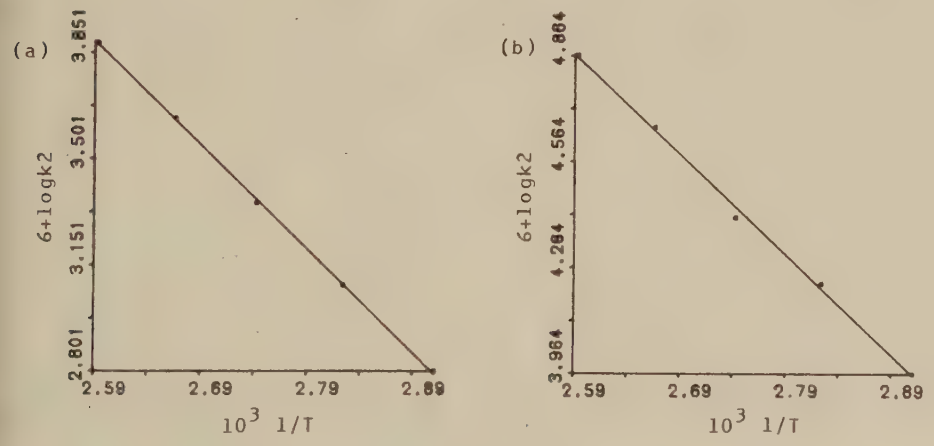


Abbildung 44. 6+logk2-Werte gegen 1/T für Anthracen (a) und Naphtho-(2'.1',1.2)-tetracen (b)

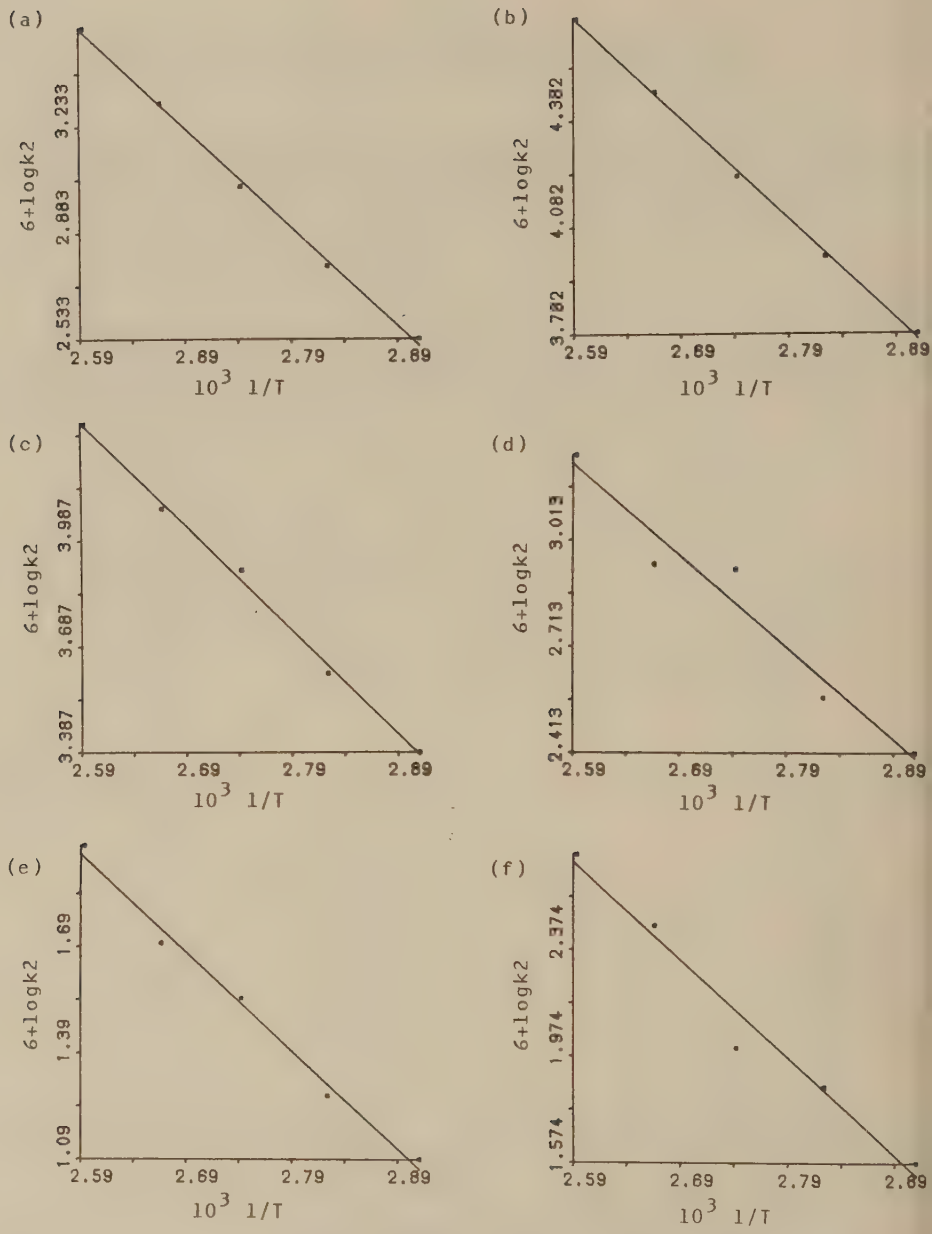


Abbildung 45. 6+logk2-Werte gegen 1/T für 1.2-Benzo-naphtho-(2'.3',4.5)-perylen (a), Anthraceno-(2'.3',1.2)-coronen (b), Anthraceno-(2'.3',1.2)-pyren (c), 2.3,10.11-Dibenzoperylen (d), Tetrabenzoperylen (e) und für 4.5,12.13-Dibenzoheptazethren (f).

Tabelle 32. Kinetische Daten der MSA-Addition an ausgewählte endogen und exogen reaktive aromatische Kohlenwasserstoffe bei 70.5°C

Kohlenwasserstoff	Gehalt (mg) an KW	MSA	Vol. (ml)	(MSA) (mol/l)	k1(pseudo)	10^6k2 (l/molsec)	6+logk2
Anthracen					(min^{-1})	633	2.801
	0.27	142.44	3.26	$4.45\ 10^{-1}$	0.0170	637	
	0.18	98.91	3.22	$3.13\ 10^{-1}$	0.0118	628	
Naphtho-(2'.1',1.2)-tetracen					(min^{-1})	9210	3.964
	0.111	15.00	3.15	$4.9\ 10^{-2}$	0.0267	9080	
	0.109	19.03	3.16	$6.1\ 10^{-2}$	0.0342	9340	
1.12-Benzo-naphtho-(2'.3',4.5)-perylen					(min^{-1})	341	2.533
	0.041	101.10	3.22	$3.20\ 10^{-1}$	0.00669	348	
	0.053	92.10	3.22	$2.92\ 10^{-1}$	0.00585	334	
Anthraceno-(2'.3',1.2)-coronen					(min^{-1})	6050	3.782
	0.041	9.82	3.15	$3.2\ 10^{-2}$	0.0119	6200	
	0.111	16.02	3.15	$5.2\ 10^{-2}$	0.0184	5900	
Anthraceno-(2'.3',1.2)-pyren					(min^{-1})	2440	3.387
	0.158	103.88	3.22	$3.29\ 10^{-1}$	0.0474	2400	
	0.144	106.91	3.23	$3.38\ 10^{-1}$	0.0503	2480	
2.3,10.11-Dibenzoperylen					(min^{-1})	259	2.413
	0.027	252.31	3.35	$7.68\ 10^{-1}$	0.0115	250	
	0.026	201.20	3.31	$6.20\ 10^{-1}$	0.00998	268	
2.3,4.5,8.9,10.11-Tetrabenzo-perylen					(min^{-1})	12.3	1.090
	0.048	397.08	3.46	1.17	0.000870	12.4	
	0.092	404.26	3.47	1.19	0.000870	12.2	
4.5,12.13-Dibenzoheptazethren					(min^{-1})	37.5	1.574
		399.56	3.47	1.17	0.00276	39.3	
		426.76	3.49	1.25	0.00268	35.7	

Tabelle 33. Kinetische Daten der MSA-Addition an ausgewählte endogen und exogen reaktive aromatische Kohlenwasserstoffe bei 81.0°C

Kohlenwasserstoff	Gehalt (mg) an KW	MSA	Vol. (ml)	(MSA) (mol/l)	k1(pseudo)	10^6k2 (l/molsec)	6+logk2
Anthracen					(min^{-1})	1220	3.086
	0.317	70.43	3.22	$2.23\ 10^{-1}$	0.0161	1200	
	0.243	72.43	3.22	$2.29\ 10^{-1}$	0.0171	1240	
Naphtho-(2'.1',1.2)-tetracen					(min^{-1})	16600	4.220
	0.100	13.10	3.17	$4.2\ 10^{-2}$	0.0433	17200	
	0.077	7.41	3.17	$2.4\ 10^{-2}$	0.0243	16000	
1.12-Benzo-naphtho-(2'.3',4.5)-perylen					(min^{-1})	596	2.775
	0.054	205.40	3.33	$6.29\ 10^{-1}$	0.0226	599	
	0.065	199.90	3.32	$6.14\ 10^{-1}$	0.0218	592	
Anthraceno-(2'.3',1.2)-coronen					(min^{-1})	10000	4.000
	0.112	14.16	3.17	$4.6\ 10^{-2}$	0.0276	10000	
	0.089	7.09	3.17	$2.3\ 10^{-2}$	0.0138	10000	
Anthraceno-(2'.3',1.2)-pyren					(min^{-1})	4080	3.611
	0.178	57.13	3.21	$1.81\ 10^{-1}$	0.0450	4140	
	0.202	55.33	3.21	$1.76\ 10^{-1}$	0.0423	4010	
2.3,10.11-Dibenzoperylen					(min^{-1})	371	2.569
	0.026	114.16	3.25	$3.58\ 10^{-1}$	0.00792	369	
	0.031	125.33	3.26	$3.92\ 10^{-1}$	0.00876	372	
2.3,4.5,8.9,10.11-Tetrabenzo-perylen					(min^{-1})	18.6	1.270
	0.090	396.45	3.48	1.16	0.00130	18.7	
	0.080	407.15	3.49	1.19	0.00132	18.5	
4.5,12.13-Dibenzoheptazethren					(min^{-1})	71.9	1.857
		404.10	3.49	1.18	0.00517	73.0	
		395.61	3.48	1.16	0.00492	70.7	

Tabelle 34. Kinetische Daten der MSA-Addition an ausgewählte endogen und exogen reaktive aromatische Kohlenwasserstoffe bei 102.0°C

Kohlenwasserstoff	Gehalt (mg) an KW	MSA	Vol. (ml)	(MSA) (mol/l)	k1(pseudo)	10^6k2 (l/molsec)	6+logk2
Anthracen					(min^{-1})	4310	3.635
	0.142	33.27	3.25	$1.04\ 10^{-1}$	0.0266	4260	
	0.124	48.83	3.26	$1.53\ 10^{-1}$	0.0400	4360	
Naphtho-(2'.1',1.2)-tetracen					(min^{-1})	45800	4.661
	0.166	3.65	3.22	$1.0\ 10^{-2}$	0.0296	49300	
	0.201	3.04	3.22	$1.0\ 10^{-2}$	0.0254	42300	
1.12-Benzo-naphtho-(2'.3',4.5)-perylen					(min^{-1})	2050	3.312
	0.054	96.34	3.30	$2.98\ 10^{-1}$	0.0370	2070	
	0.073	103.24	3.30	$3.19\ 10^{-1}$	0.0386	2020	
Anthraceno-(2'.3',1.2)-coronen					(min^{-1})	29100	4.464
	0.178	3.93	3.22	$1.2\ 10^{-2}$	0.0213	29600	
	0.160	5.78	3.23	$1.8\ 10^{-2}$	0.0309	28600	
Anthraceno-(2'.3',1.2)-pyren					(min^{-1})	12000	4.079
	0.142	30.20	3.24	$9.51\ 10^{-2}$	0.0676	11800	
	0.155	28.78	3.24	$9.06\ 10^{-2}$	0.0658	12100	
2.3,10.11-Dibenzoperylen					(min^{-1})	880	2.945
	0.060	86.70	3.29	$2.69\ 10^{-1}$	0.0148	917	
	0.050	63.30	3.27	$1.97\ 10^{-1}$	0.00995	842	
2.3,4.5,8.9,10.11-Tetrabenzo-perylen					(min^{-1})	50.1	1.700
	0.115	395.91	3.54	1.14	0.00342	50.0	
	0.076	413.32	3.56	1.18	0.00355	50.1	
4.5,12.13-Dibenzoheptazethren					(min^{-1})	291	2.464
		399.57	3.55	1.15	0.0202	293	
		406.12	3.55	1.17	0.0203	289	

Tabelle 35. Kinetische Daten der MSA-Addition an ausgewählte endogen und exogen reaktive aromatische Kohlenwasserstoffe bei 112.5°C

Kohlenwasserstoff	Gehalt (mg) an KW	MSA	Vol. (ml)	(MSA) (mol/l)		k1(pseudo)	10^6k2 (l/molsec)	6+logk2
Anthracen						(min^{-1})	7680	3.885
	0.119	20.63	3.27	6.4	10^{-2}	0.0294	7660	
	0.135	27.01	3.27	8.4	10^{-2}	0.0388	7700	
Naphtho-(2'.1',1.2)-tetracen						(min^{-1})	73400	4.866
	0.187	3.45	3.25	1.1	10^{-2}	0.0481	72900	
	0.170	3.75	3.25	1.2	10^{-2}	0.0531	73800	
1.12-Benzo-naphtho-(2'.3',4.5)-perylen						(min^{-1})	3620	3.559
	0.055	52.58	3.29	1.63	10^{-1}	0.0357	3650	
	0.072	45.51	3.29	1.41	10^{-1}	0.0303	3580	
Anthraceno-(2'.3',1.2)-coronen						(min^{-1})	46500	4.668
	0.151	3.32	3.25	1.0	10^{-2}	0.0286	47700	
	0.179	4.07	3.25	1.3	10^{-2}	0.0353	45300	
Anthraceno-(2'.3',1.2)-pyren						(min^{-1})	20800	4.318
	0.243	15.60	3.26	4.88	10^{-2}	0.0612	20900	
	0.488	15.85	3.26	4.96	10^{-2}	0.0613	20600	
2.3,10.11-Dibenzoperylen						(min^{-1})	1790	3.253
	0.026	105.96	3.34	3.24	10^{-1}	0.0324	1670	
	0.015	106.68	3.34	3.26	10^{-1}	0.0374	1910	
2.3,4.5,8.9,10.11-Tetrabenzo-perylen						(min^{-1})	94.7	1.976
	0.057	405.22	3.58	1.15		0.00656	95.1	
	0.059	410.09	3.59	1.16		0.00656	94.3	
4.5,12.13-Dibenzoheptazethren						(min^{-1})	538	2.731
		397.27	3.57	1.13		0.0392	578	
		400.10	3.58	1.14		0.0340	497	

4.6 Synthetische Arbeiten (siehe auch Abschnitt 4.1.1)

4.6.1 Tetraceno-(2'.3',1.2)-coronen (vgl. Abschnitt 2.3.2)

a) 5-Benzoyl-pseudocumol (I)
Nach Lit. 99 in 91% Ausbeute.

b) Benzophenon-2,4,5-tricarbonsäure (II)
Nach Lit. 99 in 59% Ausbeute aus (I).

c) Anthrachinon-2,3-dicarbonsäure[47] (III)
80g (255mmol) Benzophenon-2,4,5-tricarbonsäure wurden in 915ml konz. Schwefelsäure innerhalb einer Stunde unter Rühren auf 125°C erhitzt, wobei die Farbe der Lösung von gelb nach grün wechselte; nach einer weiteren halben Stunde bei 125°C hatte die Lösung einen dunkelroten Farbton angenommen. Nach dem Erkalten wurde auf reichlich Eis gegossen und der grau ausfallende Niederschlag abzentrifugiert. Nach wiederholtem Waschen hatte das zuletzt fast farblose Waschwasser einen pH von 4. Umkristallisieren aus Wasser/Ethanol (1:2) ergab III als farblose Substanz (56g; 74%) mit dem Schmelzpunkt 345-351°C.

UV (Ethanol) $\lambda_{max}(\log\varepsilon)$ = 324.5 (3.76), 245.5 (4.64), 213.5 (4.51).

MS (70eV, 140°C): m/e = 279 (20%), 278 (100%, M^+-H_2O), 235 (11%), 234 (64%, $M^+-H_2O-CO_2$), 206 (20%, $M^+-H_2O-CO_2-CO$), 178 (15%, $M^+-H_2O-CO_2-2CO$), 150 (28%, $M^+-H_2O-CO_2-3CO$), 117 (10%, $M^{2+}-H_2O-CO_2$), 89 (6%, $M^{2+}-H_2O-CO_2-2CO$), 75 (30%, $M^{2+}-H_2O-CO_2-3CO$).

$C_{16}H_8O_6$ (296.24) Ber.: C 64.87% H 2.72%
Gef.: C 65.20% H 3.03%

d) Anthracen-2,3-dicarbonsäure (IV)
Nach Lit. 47 in 75% Ausbeute aus III.

e) Anthracen-2,3-dicarbonsäureanhydrid (V)
Nach Lit. 100 in 57% Ausbeute aus IV.

f) Tetraceno-(2'.3',1.2)-coronen-chinon-(1'.4') (VI)

4.10g (13.7mmol) Coronen wurden mit 2.00g (8.1mmol) Anthracen-2,3-dicarbonsäureanhydrid fein verrieben und in 75ml o-Dichlorbenzol bei 60°C suspendiert. Unter starkem Rühren wurden 4.40g wasserfreies Aluminiumchlorid zugesetzt und die Reaktionsmischung 3 Stunden auf 110 bis 120°C gehalten. Nach Gießen auf Eis wurde der dunkelrote Niederschlag abgesaugt und mit 500ml Benzol und dann mit 400ml 2n-Salzsäure ausgekocht und anschliessend mit 2n-Ammoniak, Wasser und Ethanol gewaschen. Nach Trocknen wog das Rohprodukt 3.50g (82%). Es wurde aus 500ml 1,2,4-Trichlorbenzol umkristallisiert, wobei durch einen mit Glaswolle gefüllten Trichter möglichst heiß filtriert wurde. Das ausgefallene dunkelrote Chinon (1.94g; 45%) schmilzt bis 350°C nicht.

UV (1,2,4-Trichlorbenzol) λ_{max}(logε) = 499.5 (4.16), 390 (4.66), 354 (4.51), 335.5nm (4.48); vgl. auch Abbildung 46.

MS (70eV, 310°C) m/e = 531 (49%), 530 (100%, M^+), 516 (10%), 502 (14%, M^+-CO), 474 (13%, M^+-2CO), 472 (11%), 265 (23%, M^{2+}), 251 (12%, M^{2+}-CO), 237 (27%, M^{2+}-2CO), 235 (31%), 158 (5%, M^{3+}-2CO).

$C_{40}H_{18}O_2$ (530.59) Ber.: C 90.55% H 3.42
Gef.: C 89.49% H 3.58

g) 1',4'-Dihydro- und 5',12'-Dihydro-tetraceno-(2'.3',1.2)-coronen [48] (VII)

0.93g (17.5mmol) Chinon (VI) wurden mit 9.3g Zink in 50ml Pyridin zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 0.9ml Eisessig wurden innerhalb von 24 Stunden in drei Chargen 11ml 80% Essigsäure und insgesamt 0.9g Zink, nach 48 Stunden weitere 9ml verd. Essigsäure und 1.8g Zink und schließlich nach 55 Stunden nochmals 9ml 80% Essigsäure zur Reaktionsmischung hinzugegeben. Nach 4 Tagen hatte sich laut UV-Analyse ein Großteil des Chinons zum 1',4'-Dihydrotetraceno-(2'.3',1.2)-coronen umgesetzt. Nach weiteren 4 Tagen war die Reduktion vollständig; ein Teil der 1',4'-Dihydro-Verbindung hatte sich in das 5',12'-Isomere umgelagert. Der Bodensatz der Reaktionsmischung wurde abgenutscht und mit heißer halbkonzentrierter Salzsäure zinkfrei gewaschen. Nach Waschen mit verd. Ammoniak und Wasser blieben nach dem Trocknen 0.3g (74%) schmutzigelbe Substanz zurück. Im Filtrat nur noch wenig stark verunreinigte Produkte.

Die Substanz schmilzt bis 350°C nicht.

UV (qualitativ in 1,2,4-Trichlorbenzol) Spektrum, da aus einem Gemisch bestehend, teilweise diffus. λ_{max} = 425, 403, 380, 364, 347, 325, 312nm. Die wenig intensiven langwelligen Banden der 1',4'-Dihydro-Verbindung sind nicht eindeutig erkennbar. Durch Sublimation im Hochvakuum bei 400°C kann das thermodynamisch stabilere 5',12'-Isomere rein erhalten werden:
UV (qualitativ in 1,2,4-Trichlorbenzol) λ_{max} = 379.5, 363, 346.5, 325.5nm.

MS (70eV, 260°C) m/e = 503 (39%), 502 (84%, M^+), 501 (65%), 500 (95%, M^+-H_2), 251 (32%, M^{2+}), 250 1/2 (55%), 250 (100%, $M^{2+}-H_2$), 167 1/3 (7%, M^{3+}), 166 2/3 (9%, $M^{3+}-H_2$).

$C_{40}H_{22}$ (502.62) Ber.: C 95.59 H 4.41
Gef.: C 94.96 H 4.97

h) Tetraceno-(2'.3',1.2)-coronen (VIII)

200mg (0.398mmol) 5',12'-Dihydro-tetraceno-(2'.3',1.2)-coronen wurden im Achat-Mörser innigst mit 2.0g aktiviertem Kupfer[49] verrieben und in einer CO_2-Atmosphäre 10min bei 400°C gehalten. Im Hochvakuum wurde das Tetraceno-(2'.3',1.2)-coronen ab 400°C heraussublimiert; bei höherer Temperatur sublimierte in geringer Menge Coronen, das anhand seines typischen feinstrukturierten UV-Spektrums identifiziert wurde. Im selben Sublimationsrohr erfolgte Resublimation. Das Produkt schied sich in Form olivgrüner Nadeln (5mg; 2.5%) ab. Der Schmelzpunkt liegt nicht unter 350°C.

UV (1,2,4-Trichlorbenzol): $\lambda_{max}(\log\varepsilon)$ = 583 (3.79), 538.5 (3.77), 502 (3.52), 470 (3.31), 383 (4.92), 366.5 (4.79), 348nm (4.57); vgl. auch Abbildung 47.

MS (70eV, 340°C) m/e = 502 (16%), 501 (48%), 500 (100%, M^+), 251 (9%), 250 1/2 (34%), 250 (72%, M^{2+}), 166 2/3 (8%, M^{3+}).

Aufgrund der kleinen verfügbaren Substanzmenge wurde keine C-H-Analyse angefertigt.

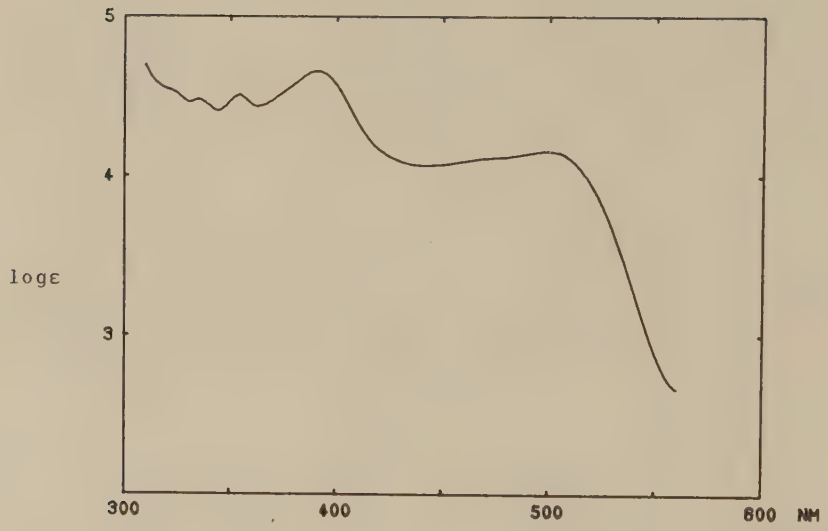


Abbildung 46. UV-Spektrum von Tetraceno-(2'.3',1.2)-coronenchinon-(1'.4') in 1,2,4-Trichlorbenzol (Spezifikation siehe Text).

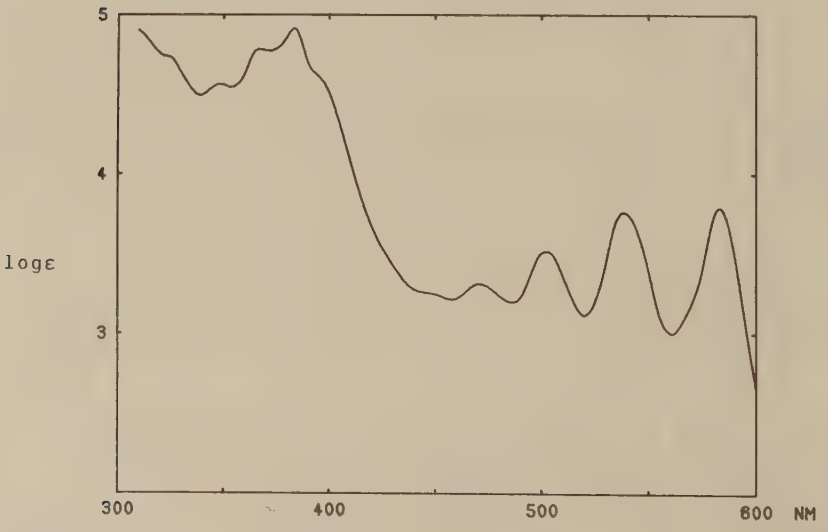


Abbildung 47. UV-Spektrum von Tetraceno-(2'.3',1.2)-coronen in 1,2,4-Trichlorbenzol (Spezifikationen siehe Text).

4.6.2 2.3-Benzoperylen (vgl. Abschnitt 3.1.4)

a) 9-(1-Hydroxy-2,3,4-trihydronaphthyl)-phenanthren (I)

50.0g (194mmol) 9-Bromphenanthren wurden in 400ml abs. Ether unter N_2 gelöst. Zur leicht gelb gefärbten Lösung wurden 154ml (217mmol) einer 1.4 molaren Lösung von n-Buthyllithium in n-Hexan innerhalb 5 Minuten unter Bildung eines farblosen Niederschlags zugetropft. Dann wurden 28.5g (195mmol) α-Tetralon in wenig abs. Ether rasch zugetropft und noch 10 Minuten gerührt, wobei der Niederschlag in Lösung ging. Beim Gießen der Reaktionsmischung auf 3l eiskalte 2n-Essigsäure schied sich das Carbinol zwischen wässriger und organischer Phase in Form einer farblosen kristallinen Substanz (30.0g) ab. Aus der Ether-Extraktion der wässrigen Phase wurde weitere Substanz erhalten (5.6g), insgesamt 35.6g (56%) vom Schmelzpunkt 183-185°C.

UV (Methanol): λ_{max}(log ε) = 347 (2.54), 339 (2.43), 331 (2.57), 324 (2.45), 316 (2.45), 297 (4.13), 284 (4.06), 276 (4.14), 253 (4.80), 213nm (4.59).

IR (KBr): 3410 br (O-H), 3026 schw, 3012 schw (Ar-H); 2934 m, 2860 schw, 2822 schw (C-H); 1495 m, 1490 m, 1451 m, 1443 m, 1093 m, 1016 m, 901 m, 769 m, 750 st, 737 st, 727cm^{-1} st.

MS (70eV, 120°C): m/e = 325 (29%), 324 (100%, M^+), 307 (19%), 306 (63%, M^+-H_2O), 305 (16%), 295 (31%, M^+-C_2H_5), 178 (59%, Phenanthren$^+$), 153 (19%, M^{2+}-H_2O), 147 (35%, M^+-Phenanthryl), 145 (16%, M^+-Phenanthryl-H_2), 91 (17%, $C_7H_7^+$).

$C_{24}H_{20}O$ (324.43) Ber.: C 88.85% H 6.21%
Gef.: C 88.56% H 6.03%

b) 9-(3,4-dihydro-naphthyl)-phenanthren (II)

Die Dehydratisierung des Carbinols (I) kann mit verschiedenen Reagentien erzielt werden. Essigsäure spaltet nur unvollständig Wasser ab, bessere Ergebnisse wurden mit Phosphoroxychlorid und p-Toluolsulfonsäure erzielt. Am elegantesten ist jedoch die thermische Dehydratisierung: 12.55g (38.7mmol) des Carbinols wurden 4.5h bei 220°C erhitzt. Es wurde ein Gewichtsverlust von 0.69g (theoretisch: 0.70g) ermittelt. Aus Benzol 6.56g (55%) farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 186-188°C.

UV (qualitativ in Methanol): λ_{max}(logε) = 348, 339, 322, 297, 253, 211nm.

IR (KBr): 3058 schw, 3014 sch (arom. und olef. C-H); 2939 schw, 2882 schw, 2830 schw (methylen. C-H); 1484 st, 1450 st, 897 st, 810 m, 764 st, 748 sst, 739 st, 724 cm^{-1} sst.

MS (70eV, 130°C): m/e = 307 (31%), 306 (100%, M^+), 305 (27%), 291 (10%, M^+-CH_3), 289 (14%, $M^+-CH_3-H_2$), 278 (10%, $M^+-C_2H_4$), 215 (8%, $M^+-C_7H_7$), 191 (8%), 178 (9%, Phenanthren$^+$), 153 (14%, M^{2+}), 151 (15%, $M^{2+}-H_2$), 145 (17%), 144 (17%).

$C_{24}H_{18}$ (306.41) Ber.: C 94.08% H 5.92%
Gef.: C 93.78% H 5.90%

c) 2.3-Benzoperylen (IV)

Versuchsweise wurden zur cyclisierenden Dehydrierung von 9-(3,4-dihydro-naphthyl)-phenanthren (II) folgende Methoden angewandt:

- Kupfer-Pyrolyse unter CO_2 bei 400°C, 15 Minuten, Dien/Kupfer (1:10);
- Zinnchlorid-Natriumchlorid-Schmelze bei 300°C, 5 Minuten, Dien/Natriumchlorid/Zinnchlorid (1:1:5);
- Erhitzen mit Palladium/Holzkohle (10%) unter CO_2 bei 300°C, 10 Minuten, Dien/Pd/C (1:1).

In allen Fällen wurde das Ausgangsprodukt mit sehr kleinen wechselnden Anteilen an 9-Naphthyl-phenanthren (III) und 2.3-Benzoperylen (IV) zurückgewonnen.

Als den beschriebenen Methoden wesentlich überlegen erwies sich die Umsetzung mit Zinntetrachlorid/Aluminiumchlorid in siedendem Benzol:[55]

Zu einer siedenden Lösung von 6ml Zinntetrachlorid (3.5g) und 3.0g wasserfreiem Aluminiumchlorid in 250ml abs. Benzol wurde eine heisse Lösung von 2.32g (7.57mmol) 9-(3,4-dihydro-naphthyl)-phenanthren (II) in 150ml abs. Benzol innerhalb von 2 Minuten unter Violett-Verfärbung der Reaktionslösung und Salzsäure-Entwicklung zugetropft. Nach 5 Minuten Rühren wurde rasch auf 0°C abgekühlt und in 500ml eiskalte 2n-Salzsäure gegossen. Die wässrige Phase wurde mit Benzol mehrmals extrahiert; die vereinigten Benzol-Phasen wurden mit 0.5n-Natronlauge und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

Eine UV-Analyse der Benzol-Lösung zeigte, daß ein Großteil des Diens zwar cyclisiert, aber nicht dehydriert worden war. Zur Vervollständigung wurde die benzolische Lösung mit 1.14g Pd/C (10%) 15 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt (regelmäßige Kontrolle des Reaktionsfortschritts durch Aufnahme des UV-Spektrums). Nach Abfiltrieren des Dehydrierungskatalysators wurde die intensiv blau fluoreszierende Lösung auf 20ml eingeengt und mit 200ml Ethanol aufgenommen. Nach sukzessivem Einengen fielen 69lmg (30%) intensiv gelbe körnige Substanz vom Schmelzpunkt 177-186°C aus. Aus Ethanol (1ml auf 1mg) 301mg (13%) 2.3-Benzoperylen (IV) mit dem Schmelzpunkt 199-200°C.

UV (Ethanol): λ_{max}(log ε) = 433 (4.53), 406 (4.45), 385 (4.16), 316.5 (3.99), 304 (3.93), 287.5 (3.94), 277.5 (4.00), 258.5 (4.59), 231 (5.00); vgl. auch Abbildung 48 .

MS (70eV, 130°C): m/e = 303 (26%), 302 (100%, M^+), 300 (12%, M^+-H_2), 151 (24%, M^{2+}), 150 (17%, $M^{2+}-H_2$).

$C_{24}H_{14}$ (302.38) Ber.: C 95.33% H 4.67%
Gef.: C 94.55% H 4.88%

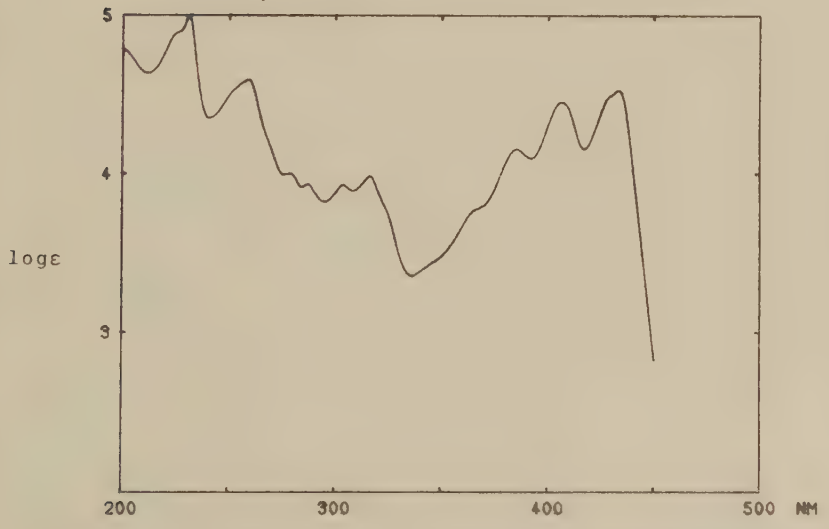


Abbildung 48. UV-Spektrum von 2.3-Benzoperylen in Ethanol (Spezifikationen siehe Text).

4.6.3 Umsetzung von Perylen mit Maleinsäureanhydrid unter Luftzutritt - 1,12-Dihydro-1.12-Benzoperylen-dicarbonsäureanhydrid (Ib) und 1.12-Benzoperylen-dicarbonsäureanhydrid (Ic) (vgl. auch Abschnitt 3.1.2).

1.00g (3.96mmol) Perylen und 3.86g (39.6mmol) MSA wurden bei 90°C in 50ml 1,2,4-Trichlorbenzol 2 Wochen lang erhitzt. Von der orangeroten Suspension wurde noch warm filtriert, mit wenig Trichlorbenzol und Xylol gewaschen und der Rückstand aus 1l Toluol umkristallisiert. Es fielen beim Erkalten 30mg (2.2%; rekristallisiert aus Toluol 15mg; laut IR und MS noch mit MSA verunreinigt) rote nadelförmige Kristalle des 1.12-Benzoperylen-dicarbonsäureanhydrids (Ic) aus.

UV (1,2,4-Trichlorbenzol): $\lambda_{max}(\log\varepsilon)$ = 486.5 (3.71), 457.5 (3.56), 399 (4.07), 377 (3.89), 341nm (4.47), siehe auch Abbildung 49.

IR (KBr): 3100 schw (diffus; C-H arom.), 1836 m (C=O), 1765 st (C=O), 1523 m, 1295 m, 1279 m, 1226 schw, 1215 m, 1184 m, 1000 schw, 902 m, 835 m, 796 schw, 745 schw, 734 schw, 661cm^{-1} schw.

MS (70eV, 370°C): m/e = 347 (24%), 346 (100%, M^+), 275 (16%), 274 (65%, M^+-CO_2-CO; belegt durch metastabilen Peak bei 217), 173 (5%, M^{2+}), 138 (7%), 137 (30%, M^{2+}-CO_2-CO), 135 (11%), 91 1/3 (4%, M^{3+}-CO_2-CO).

Aus der Mutterlauge konnten beim Einengen 230mg (17%) orangegelbe nadelförmige Kristalle des 1,12-Dihydro-1.12-benzoperylen-dicarbonsäureanhydrdids (Ib) isoliert werden (rekristallisiert aus Toluol 140mg; beim Erhitzten tritt Dehydrierung zu Ic auf).

UV (1,2,4-Trichlorbenzol): $\lambda_{max}(\log\varepsilon)$ = 446 (4.45), 418.5 (4.33), 396 (4.01), 375.5 (3.60); siehe auch Abbildung 50. Zum Vergleich (Perylen in 1,2,4-Trichlorbenzol): λ_{max} ($\log\varepsilon$) = 442.5 (4.55), 415.5 (4.43), 393.5 (4.10), 375nm (3.71).

IR (KBr): 3050 schw (C-H arom.), 2915 schw (C-H aliph.), 1862 m (C=O), 1786 st (C=O), 1600 m, 1355 m, 1336 m, 1295 schw, 1241 schw, 1196 m, 1090 m, 1064 m, 995 m, 919 m, 843 m, 825 m, 766cm^{-1} m.

$C_{24}H_{12}O_3$ (348.37) Ber.: C 82.75% H 3.47%
Gef.: C 82.95% H 3.80%

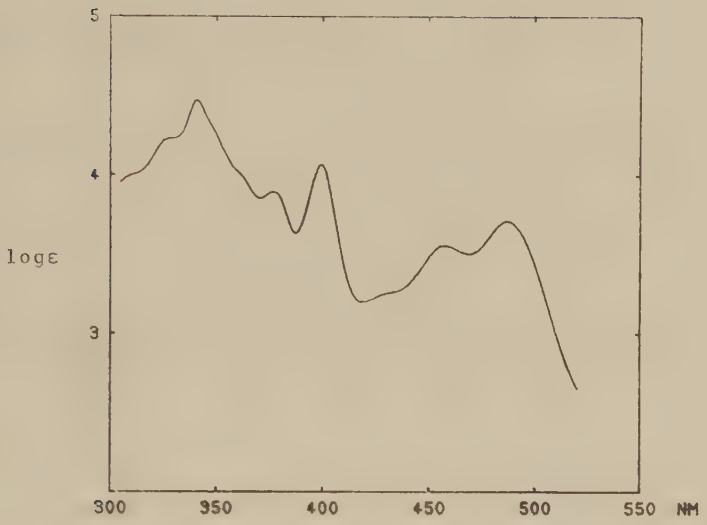


Abbildung 49. UV-Spektrum von 1.12-Benzoperylen-dicarbonsäure-anhydrid in 1,2,4-Trichlorbenzol (Spezifiktionen siehe Text).

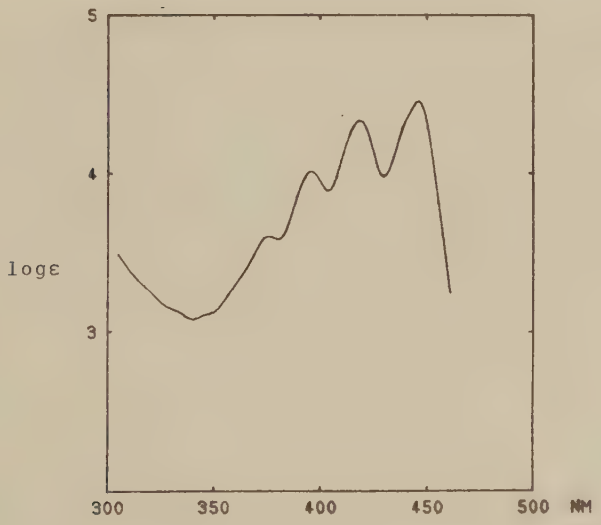


Abbildung 50. UV-Spektrum von 1,12-Dihydro-1.12-Benzoperylen-dicarbonsäureanhydrid in 1,2,4-Trichlorbenzol (Spezifikationen siehe Text).

4.6.4 Umsetzung von Perylen mit Maleinsäureanhydrid unter Luftausschluß - 1,12-Dihydro-1.12-Benzoperylen-dicarbonsäureanhydrid (Ib) (vgl. auch Abschnitt 3.1.3).

1.00g (3.96mmol) Perylen und 1.80g (18.4 mmol) MSA wurden in 20ml Trichlorbenzol suspendiert und 80 Tage bei 93°C in einer abgeschmolzenen Ampulle erhitzt. Die resultierende orangerote Lösung wurde mit 20ml Trichlorbenzol verdünnt und daraufhin sukzessive mit 50ml Ethanol versetzt. Zuerst fielen 110mg einer hellgelben Substanz an, die im wesentlichen aus Perylen (I) und 1,12-Dihydro-1.12-Benzoperylen-dicarbonsäureanhydrid (Ib) bestand. Als Spurenverunreinigung war laut Massenspektrogramm noch 1,2,7,8-Tetrahydro-coronen-tetracarbonsäureanhydrid (Id) enthalten, jedoch nicht die entsprechenden volldehydrierten Addukte Ic und Ie.

Weiterhin fielen 430mg (43%) Perylen vom Schmelzpunkt 273 -275°C in Form hellgelber Plättchen an.

Aus der ersten Fraktion konnten durch Umkristallisieren aus 25ml Xylol 17mg(1.2%) 1,12-Dihydro-1.12-Benzoperylen-dicarbonsäureanhydrid (Ib) rein erhalten werden. Dessen Analysen-Daten entsprachen denen der im Abschnitt 4.6.3 erhaltenen Substanz.

Hingegen konnte das erwartete Primär-Addukt von Perylen an MSA (Ia) weder isoliert noch nachgewiesen werden.

4.6.5 Versuchte Addition von Bisdialin an 1.4-Anthrachinon

Die Versuche zur Darstellung des Additionsproduktes von Bisdialin an 1,4-Anthrachinon, bei denen im wesentlichen die Ausgangsprodukte zurückgewonnen wurden, sind hier summarisch wiedergegeben:

- 0.50g (2.40mmol) 1,4-Anthrachinon, 0.248g (0.96mmol) Bisdialin, fein zerriebenes Gemisch, 100°C, 16 Stunden.
- Der gleiche Ansatz, 120°C, 16 Stunden.
- 0.22g (1.06mmol) 1,4-Anthrachinon, 0.27g (1.06mmol) Bisdialin, 1ml Trichlorbenzol, 115°C, 17 Stunden.
- 0.42g (2.0mmol) 1,4-Anthrachinon, 0.52g (2.0mmol) Bisdialin, 1.82g (8.0mmol) Dichlordicyanobenzochinon, 0.53g wasserfreies Aluminiumchlorid, 20ml Xylol, 118°C, 3 Stunden.
- 0.42g (2.0mmol) 1,4-Anthrachinon, 0.52g (2.0mmol) Bisdialin, 0.53g wasserfreies Aluminiumchlorid, 10ml Dioxan, 60°C, 3 Stunden.
- 0.42g (2.0mmol) 1,4-Anthrachinon, 0.52g (2.0mmol) Bisdialin, 0.5ml Nitrobenzol, 100°C, 3 Stunden.

Versuche bei Temperaturen über 120°C.

a) 1,4-Anthrachinon-Dimeres (III) (vgl. Abschnitt 2.3.1).
Ein gut verriebenes Gemisch aus 0.50g (1.94mmol) Bisdialin und 0.82g (3.94mmol) 1,4-Anthrachinon wurde auf 160°C erhitzt und, da kein Schmelzfluß eintrat, kurzzeitig auf 185°C gehalten. Nach Einsetzen des Schmelzflußes wurde das Gemisch drei Stunden unter Rühren bei 160°C erhitzt. Im Verlaufe der Reaktion wurde die Mischung allmählich dickflüssiger. Die in Chloroform unlöslichen Anteile wurden mit heißem Xylol (30ml) extrahiert, wobei 4mg (0.5%) eines dunkelbraunen Rückstandes, der sich mit violetter Farbe in konz. Schwefelsäure löste, zurückblieben. Aus der kalten Xylol-Lösung fielen weitere schwarz glänzende Kristalle (1mg; 0.12%) aus, die sich in konz. Schwefelsäure mit der gleichen Farbe lösten. Die beiden Fraktionen erwiesen sich als identisch; insgesamt 5mg (0.62%) des 1,4-Anthrachinon-Dimeren (III). Zersetzung bei 220°C.

MS (70eV, 290°C): m/e = 415 (32%), 414 (100%, M^+), 400 (15%, M^+-CH_2), 207 (14%, M^{2+}).

$C_{28}H_{14}O_4$ (414.42) Ber.: C 81.16% H 3.41%
Gef.: C 79.65% H 3.49% (Rohprodukt)

b) 1,4-Anthrachinon-Trimeres (IV) (vgl. Abschnitt 2.3.1).
1.00g (3.88mmol) Bisdialin und 0.87g (4.18mmol) 1,4-Anthrachinon wurden in 20ml Nitrobenzol 7 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten fiel aus der Reaktionslösung eine gerade noch massenspektroskopisch nachweisbare Menge dunkelbrauner Kristalle aus, die in Xylol auch in der Hitze unlöslich waren. Der Schmelzpunkt des 1,4-Anthrachinon-Trimeren (IV) liegt über 450°C.

MS (70eV, 400°C!): m/e = 619 (50%), 618 (100%, M^+), 604 (15%, M^+-CH_2), 309 (19%, M^{2+}).

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden die Geschwindigkeitskonstanten 2.Ordnung (91.5°C; 1,2,4-Trichlorbenzol) der endogenen Diels-Alder-Addition von 97 unsubstituierten und 10 substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffen an Maleinsäureanhydrid UV-spektralphotometrisch bestimmt.

Die 6+logk2-Werte korrelieren linear mit den wichtigsten theoretischen Reaktivitätsindices, nämlich den Para-Lokalisierungsenergien nach Brown, den freien Valenzen, den totalen Stabilisierungsenergien nach Störungstheorie 2.Ordnung, den Structure-Count-Indices nach Herndon, den Dewar-Zahlen und den nach Hess und Schaad erhaltenen Resonanzenergie-Verhältnissen.

Die Kohlenwasserstoffe addieren in aller Regel regioselektiv, das heißt der Angriff des Maleinsäureanhydrids findet bevorzugt an einer meso-Position des Substrats statt. Auch die Regiochemie der endogenen Diels-Alder-Reaktion wird von den theoretischen Modellen korrekt wiedergegeben.

Das Grenzorbital-Konzept nach Fukui sowie die Polansky-Theorie der Dien-Charakterordnungen sind jedoch nicht in der Lage, die Reaktivitäten der aromatischen Polycyclen in ihren Indices wiederzuspiegeln; das letztere Modell versagt darüber hinaus bei der Vorhersage der jeweils reaktivsten meso-Position.

Weiterhin ergeben sich befriedigende Regressionen der 6+logk2-Werte mit spektroskopischen Daten der Photoelektronen- oder der UV-Spektroskopie. Ebenso zeichnet sich eine Beziehung zwischen den Reaktivitätswerten und den aus Phosphoreszenz-Spektren erhältlichen Triplett-Halblebensdauern ab. Die kinetischen Werte der Maleinsäureanhydrid-Addition und jene der Singulett-Sauerstoff-Addition weisen eine bemerkenswerte Parallelität auf.

Schließlich konnte gezeigt werden, daß die endogene Diels-Alder-Reaktivität maßgeblich von den elektronischen Eigenschaften des eingesetzten aromatischen Diens gesteuert wird, da sterische Effekte nachweislich eine minimale, wenn überhaupt eine Rolle spielen.

In der Reihe der exogen reaktiven Kohlenwasserstoffe wurden 22 Vertreter kinetisch untersucht (91.5°C; 1,2,4-Trichlorbenzol). Im Unterschied zur endogenen Diels-Alder-Addition weist die exogene Addition eine noch stärker negative Aktivierungsenetropie (von cirka -45 gegenüber -33 Clausius) auf. Die k2-Werte überstreichen daher den Bereich von 10^{-8} bis 10^{-2} l/molsec (gegenüber 10^{-6} bis 10^{1} l/molsec für die endogene Diels-Alder-Addition).

Die 6+logk2-Werte korrelieren nur noch mit den Structure-Count-Indices linear, während die anderen theoretischen Reaktivitätsindices unbefriedigende - wenn auch erkennbare - Korrelationen ergeben.

LITERATURVERZEICHNIS

[1] E.Clar, Polycyclic Hydrocarbons, Academic Press, New York, 1964, 2 Bände.

[2] R.Boschi, E.Clar und W.Schmidt, J.Chem.Phys. 60, 4406 (1974); S.Obenland und W.Schmidt, J.Am.Chem.Soc. 97, 6633 (1975); W.Schmidt, J.Chem.Phys. 66, 828 (1977); E.Clar und W.Schmidt, Tetrahedron 31, 2263 (1975); 32, 2563 (1976); 33, 2093 (1977).

[3] E.Clar, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 64, 1682 (1931).

[4] O.Diels und K.Alder, Justus Liebigs Ann.Chem. 486, 191 (1931).

[5] H.Meier, Organic Semiconductors, Verlag Chemie, Weinheim/ Bergstr., 1974.

[6] J.B.Birks, Photophysics of Aromatic Molecules, Wiley, New York, 1970.

[7] K.Ohno, N.Nishi, M.Kinoshita und H.Inokuchi, Chem.Phys.Lett. 33, 293 (1975); Ch.Bräuchle, H.Kabza, J.Voitländer und E. Clar, Chem.Phys. 32, 63 (1978); Ch.Bräuchle, H.Kabza und J. Voitländer, Z.Naturforsch. 34a, 6, 265 (1979).

[8] B.Stevens, S.R.Perez und J.A.Ors, J.Am.Chem.Soc. 96, 6846 (1974).

[9] E.Clar, Polycyclic Hydrocarbons, Academic Press, New York, 1964, Band II; E.Clar, Nature (London) 161, 238 (1948); Chem. Ber. 82, 55 (1949).

[10] Das 9,9'-Diphenanthryl reagiert somit analog dem 2.3,10.11-Dibenzoperylen.

[11] H.A.Staab, Privatmitteilung, 1979.

[12] E.Clar, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 64, 2194 (1931); 65, 503, 1411, 1521 (1932); 72, 1817 (1939).

[13] M.J.S.Dewar und R.S.Pyron, J.Am.Chem.Soc. 92, 3098 (1970).

[14] W.C.Herndon, J.Chem.Soc.Chem.Commun., 817 (1977).

[15] H.J.Angus und D.Bryce-Smith, Proc.Chem.Soc., 326 (1959); 4791 (1960); G.O.Schenk und R.S.Steinmetz, Tetrahedron Lett. 21, 1 (1960); E.Grovenstein Jr., D.V.Rao und J.W.Taylor, J. Am.Chem.Soc. 83, 1705 (1961).

[16] M.C.Kloetzel und H.L.Herzog, J.Am.Chem.Soc. 72, 1991 (1950); M.C.Kloetzel, R.P.Dayton und H.L.Herzog, J.Am.Chem.Soc. 72 273 (1950).

[17] T.Takeda, K.Kitakonoki, M.Sigiura und Y.Takano, Chem.Ber. 95, 2344 (1962).

[18] W.H.Jones, D.Mangold und H.Plieninger, Tetrahedron 18, 267 (1962).

[19] W.Schmidt, J.Chem.Phys. 66, 828 (1977).

[20] E.Clar, Polycyclic Hydrocarbons, Academic Press, New York, 1964, Band I, E.Clar, The Aromatic Sextett, Wiley, New York, 1972.

[21] R.D.Brown, J.Chem.Soc., 691, 3249 (1950); 1612, 3129 (1951).

[22] E.Heilbronner und H.Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1968, Seite 368.

[23] B.Pullman und A.Pullman, Prog.Org.Chem. 4 (1958); A.Streitwieser, Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, Wiley, New York, 1961, Seite 341.

[24] K.Fukui, Fortschr.Chem.Forsch. 15, 1 (1970); K.N.Houk, Acc. Chem.Res. 8, 361 (1975).

[25] Das Photoelektronen-Spektrum von Maleinsäureanhydrid zeigt eine feinstrukturlose Bande mit steilem Anstieg bei 11.02eV, die von einer intensiven feinstrukturierten Bande bei 11.82eV gefolgt wird; diese hat eine Schulter bei 12.43eV. Aufgrund von Analogiebetrachtungen mit anderen substituierten Ethylenen wird angenommen, daß die 11.02eV-Bande das π-Orbital repräsentiert. Sollten spätere Arbeiten eine andere Zuordnung ergeben, so ändert das zwar die absoluten Werte der Interaktionsenergien, nicht jedoch ihre relative Reihenfolge.

[26] G.Briegleb, Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 3, 617 (1964). Die Elektronenaffinität von Maleinsäureanhydrid wurde aus Charge-Transfer-Spektren abgeleitet; bisher sind keine Elektronen-Transmissions-Daten erhältlich.

[27] K.D.Jordan und P.D.Burrow, Acc.Chem.Res. 11, 341 (1978). Zu beachten ist, daß positive Elektronenaffinitäten mit negativen Orbitalenergien korrelieren.

[28] J.Geittner, R.Huisgen und R.Sustmann, Tetrahedron Lett., 881 (1977); K.N.Houk, J.Sims, C.R.Watts und L.J.Luskus, J.Am. Chem.Soc. 95, 7301 (1973); J.Bastide und O.Henri-Rousseau, Bull.Soc.Chim.Fr., 2290 (1973).

[29] R.Boschi, E.Clar und W.Schmidt, J.Chem.Phys. 60, 4406 (1974).

[30] P.A.Clark, F.Brogli und E.Heilbronner, Helv.Chim.Acta 55, 1415 (1972); W.Schmidt, J.Chem.Phys. 66, 828 (1977); E.Clar, J.M.Robinson, R.Schlögl und W.Schmidt, J.Am.Chem.Soc. 103, 1320 (1981).

[31] W.C.Herndon, J.Am.Chem.Soc. 95, 2404 (1973); W.C.Herndon und M.L.Ellzey, J.Am.Chem.Soc. 96, 6631 (1974); R.Swinborne-Sheldrake, W.C.Herndon und I.Gutman, Tetrahedron Lett., 755 (1975).

[32] M.Gordon und W.H.T.Davison, J.Chem.Phys. 20, 428 (1952); W. C.Herndon, Tetrahedron 29, 3 (1973); J.Chem.Educ. 51, 10 (1974); M.Randic, J.Chem.Soc., Faraday Trans. 2, 72, 232 (1976).

[33] M.J.S.Dewar und C.de Llano, J.Am.Chem.Soc. 91, 789 (1969); M.J.S.Dewar und R.C.Dougherty, The PMO Theory of Organic Chemistry, Plenum Press, New York, 1975, Seite 380.

[34] B.A.Hess und L.J.Schaad, J.Am.Chem.Soc. 93, 305, 2413 (1971); ich danke den Professoren B.A.Hess und L.J.Schaad (Vanderbilt University, Nashville, Tenn., USA) für die Mitteilung der noch größtenteils unpublizierten Resonanzenergie-Differenzen.

[35] O.E.Polansky und G.Derflinger, Int.J.Quant.Chem. 1, 379 (1967).

[36] E.Heilbronner und H.Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1968, Seite 256.

[37] Zum Beispiel: N.D.Epiotis, Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 13, 751 (1974); A.Graovac, I.Gutman und N.Trinajstic, Topological Approach to the Chemistry of Conjugated Molecules, Springer Verlag, West-Berlin, 1977, Seite 33.

[38] E.Clar und W.Schmidt, Tetrahedron 34, 3219 (1978); 35, 1027 2673 (1979).

[39] Anthracen, Tetraphen, 1.2,3.4-Dibenzanthracen, Tetracen: R.H.Clarke und H.A.Frank, J.Chem.Phys. 65, 39 (1976); 1.2,5.6-Dibenzanthracen, Tetrabenzanthracen: E.Clar und M. Zander, Chem.Ber. 89, 749 (1956).

[40] Pentacen: A.J.van Strien und J.Schmidt, Chem.Phys.Lett. 70, 513 (1980); Hexacen: J.Wirz, A.Krebs, H.Schmalstieg und H. Angeliker, Angew.Chem. 93, 192 (1981).

[41] E.Clar und J.F.Guye-Vuillème, unveröffentlichte Experimente, 1962.

[42] W.Schmidt, unveröffentlicht.

[43] E.Clar, J.F.Guye-Vuillème und J.F.Stephen, Tetrahedron 20, 2107 (1964).

[44] M.Zander und W.H.Franke, Chem.Ber. 107, 727 (1974).

[45] E.Clar und W.Schmidt, Tetrahedron 35, 2673 (1979).

[46] E.Clar, W.Schmidt und T.Zauner, Manuskript in Vorbereitung.

[47] K.Elbs, J.Prakt.Chem. 41, 1 (1890).

[48] H.G.Franck und M.Zander, Chem.Ber. 99, 1272 (1966).

[49] T.Zauner, Arbeitsbericht, Universität München, 1980.

[50] W.Schmidt, unveröffentlicht.

[51] J.Sauer, Angew.Chem. 73, 545 (1961); J.Sauer, D.Lang und A. Mielert, Angew.Chem. 74, 352 (1962).

[52] T.Zauner, pers. Mitteilung.

[53] B.A.McAndrew, Ph.D.Thesis, University of Glasgow, 1967; vgl. auch: E.Clar, J.F.Guye-Vuillème und J.F.Stephen, Tetrahedron 20, 2107 (1964); E.Clar, B.A.McAndrew und J.F.Stephen, Tetrahedron 26, 5465 (1970).

[54] In der Literatur gibt es einige Hinweise; zum Beispiel: H.Wurm, M.L.Hallensleben und W.Regel, Makromol.Chem. 180, 1589 (1979).

[55] F.A.Vingiello, W.W.Zajac Jr. und L.G.Mahone, J.Org.Chem. 28, 3253 (1963).

[56] W.Schmidt, Habilitationsschrift, Universität München, 1978.

[57] J.C.Nichol, G.D.Thorn, R.N.Jones und R.B.Sandin, J.Am.Chem. Soc. 69, 376 (1947).

[58] W.Schmidt, Manuskript in Vorbereitung.

[59] E.Clar, J.F.Guye-Vuillème, I.A.Macpherson und A.McCallum, Tetrahedron 19, 2185 (1963).

[60] H.Reimlinger und van Overstraeten, Chem.Ber. 91, 2151 (1958).

[61] S.Obenland, beabsichtigte Dissertation, Universität München.

[62] Einen Überblick geben J.Sauer und R.Sustmann, Angew.Chem. 92, 773 (1980); die Diels-Alder-Addition von Maleinsäureanhydrid an 1.2,5.6-Dibenzanthracen ist bereits bei 145°C praktisch vollständig reversibel (eigene Arbeiten).

[63] Anthracen: E.Clar, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 64, 1682 (1931); O. Diels und K.Alder, Liebigs Ann. 486, 191 (1931); E.Clar, Ber. Dtsch.Chem.Ges. 64, 2194 (1931).

[64] Tetraphen: E.Clar, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 65, 519 (1932).

[65] 1.2,3.4-Dibenzanthracen: E.Clar und L.Lombardi, Ber.Dtsch. Chem.Ges. 65, 1418 (1932).

[66] 1.2,5.6-Dibenzanthracen: J.W.Cook, J.Chem.Soc., 3273 (1931).

[67] K.F.Lang, H.Buffleb und E.Schweym, Brennstoff-Chem. 40, 369 (1959).

[68] Tetracen: E.Clar, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 65, 518 (1932).

[69] 1.2-Benzotetracen: E.Clar und L.Lombardi, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 65, 1418 (1932); Gazz.Chim.Ital. 62, 539 (1932); vgl. auch J.W.Cook, J.Chem.Soc., 1472 (1932).

[70] 1.2,3.4,7.8-Tribenzotetracen: E.Clar und A.McCallum, Tetrahedron 10, 171 (1960).

[71] Pentacen: E.Clar und F.John, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 63, 2968 (1930); 64, 981 (1931).

[72] 1.2,3.4-Dibenzopentacen: E.Clar und H.Frömmel, Ber.Dtsch. Chem.Ges. 81, 163 (1948).

[73] 1.2,8.9-Dibenzopentacen: E.Clar, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 76, 257 (1943).

[74] 1.2,3.4,8.9,10.11-Tetrabenzopentacen: E.Clar, W.Kelly und W.G.Niven, J.Chem.Soc., 1833 (1956).

[75] E.Clar und C.Marschalk, Bull.Soc.Chim.Fr., 444 (1950).

[76] 3.4-Benzotetraphen: E.Clar und L.Lombardi, Ber.Dtsch.Chem. Ges. 65, 1418 (1932).

[77] 3.4,8.9-Dibenzotetraphen: E.Clar, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 76, 150 (1943).

[78] Pentaphen: E.Clar, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 64, 2194 (1931).

[79] Heptaphen: E.Clar und W.J.Kelly, J.Am.Chem.Soc. 76, 3502 (1954).

[80] Anthraceno-(1'.4',1.12)-perylen: C.T.Ironside, Thesis, Glasgow, 1959, Seite 39; Naphtho-(2'.3',1.2)-coronen: E.Clar und M.Zander, J.Chem.Soc., 1577 (1958).

[81] Naphtho-(2'.3',2.3)-pyren: E.Clar, J.Chem.Soc., 3659 (1954).

[82] Naphtho-(2'.3',3.4)-pyren: J.W.Cook und C.L.Hewett, J.Chem. Soc., 403 (1933); E.Clar, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 69, 1684 (1936).

[83] Anthraceno-(2'.3',3.4)-pyren, Tetraceno-(2'.3',3.4)-pyren und Dinaphtho-(1'.7',2.18);(7".1",9.11)-heptacen: B.Boggiano und E.Clar, J.Chem.Soc., 2681 (1957).

[84] Dinaphtho-(2'.3',1.2);(2".3",4.5)-pyren: M.Zander und W. Franke, Chem.Ber. 94, 446 (1961); 1.2-Benzo-naphtho-(2".3", 4.5)-pyren: M.Zander, Chem.Ber. 94, 2894 (1961).

[85] K.F.Lang, H.Buffleb und J.Kalowy, Chem.Ber. 94, 1075 (1961).

[86] Perylen: E.Clar, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 65, 846 (1932); 82, 53 (1948); E.Clar und M.Zander, J.Chem.Soc., 4460 (1957); H. Hopff und H.R.Schweizer, Helv.Chim.Acta 42, 2315 (1959).

[87] 2.3,10.11-Dibenzoperylen: E.Clar und M.Zander, J.Chem.Soc., 1861 (1958); H.Hopff und H.R.Schweizer, Helv.Chim.Acta 42, 2315 (1959).

[88] 2.3,8.9-Dibenzoperylen: E.Clar, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 65, 846 (1932); Chem.Ber. 82, 53 (1949); E.Clar und M.Zander, J.Chem. Soc., 4616 (1957).

[89] 2.3,4.5,8.9,10.11-Tetrabenzoperylen: E.Clar und B.A.McAndrew, Tetrahedron 28, 1137 (1972).

[90] Bisanthen: E.Clar, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 65, 846 (1932).

[91] 1.14-Benzobisanthen: E.Clar, Nature (London) 161, 238 (1948).

[92] 2.3,12.13-Dibenzoterrylen: E.Clar und A.Mullen, Tetrahedron 27, 5239 (1971).

[93] 2.3-Peri-naphthylen-pyren: E.Clar und O.Kühn, Liebigs Ann. 601, 181 (1956).

[94] 2.3,7.8-Di-(peri-naphthylen)-pyren: E.Clar und O.Kühn, Liebigs Ann. 601, 181 (1956).

[95] 1.14,7.8-Dibenzoperopyren: E.Clar und O.Kühn, Liebigs Ann. 601, 181 (1956).

[96] J.W.Cook, J.Chem.Soc., 499 (1931).

[97] E.Clar und W.Kelly, J.Am.Chem.Soc. 76, 3502 (1954).

[98] Herrn Dr.R.Knorr danke ich für die Überlassung des Programms.

[99] E.Clar, J.F.Guye-Vuillème, S.McCallum und I.A.Macpherson, Tetrahedron 19, 2185 (1963); E.Clar, Chem.Ber. 81, 63 (1948).

[100] A.Fairbourne, J.Chem.Soc., 1573 (1921).

[101] H.Brockmann und H.A.Laatsch, Chem.Ber. 106, 2058 (1973).

LEBENSLAUF

Am 27.Januar 1954 wurde ich als Sohn des kfm. Direktors Rudolf Biermann und seiner Ehefrau Hildegard, geb. Haßfurther, in Oberhausen geboren.

1960 bis 1964 besuchte ich die Volksschule in Haan, Datterode und Bad Orb. 1964 trat ich in das Grimmelshausen-Gymnasium in Gelnhausen ein. Im Jahre 1972 legte ich die Reifeprüfung am Bernhard-Strigel-Gymnasium in Memmingen ab.

Im Wintersemester 1972 begann ich das Studium der Chemie an der Universität München, legte im April 1975 die Diplomchemiker-Vorprüfung und im Juli 1977 den mündlichen Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung ab.

Seit Oktober 1977 arbeite ich unter Anleitung von Herrn Dr.Habil.W.Schmidt an meiner Diplom- und Doktorarbeit.

Von Mai bis Dezember 1978 war ich als teilzeitbeschäftigte wissenschaftliche Hilfskraft angestellt, seit Januar 1979 bin ich als vollbeschäftigte wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für organische Chemie der Universität München tätig.